



Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Eliminación fotocatalítica de fármacos en aguas

Trabajo realizado por:

Paula Nieves De La Fuente García

Dirigido por:

Jordi Llorca Piqué

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, 14 de junio de 2018

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO FINAL DE MÁSTER



Escola Tècnica Superior d'Enginyers
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Resumen

El agua es un recurso natural escaso e indispensable para la vida humana y sostenibilidad del medio ambiente. Debido al rápido desarrollo humano y económico se ha realizado un uso inadecuado de este recurso, provocando un gran deterioro del mismo. Durante muchas décadas, toneladas de sustancias naturales y artificiales, biológicamente activas, usadas en agricultura, industria, medicina, etc, han sido vertidas al medio ambiente.

En las últimas décadas ha comenzado la preocupación por los llamados contaminantes emergentes, debido a su uso continuo y a que sus concentraciones en el medio ambiente no se controlan y/o regulan. Existen numerosos grupos de contaminantes emergentes, en este trabajo nos centraremos en el grupo de los fármacos y más concretamente en el diclofenaco.

Tras la ingesta del fármaco, una gran fracción se excreta en forma no metabolizada o como metabolitos y llegan a las plantas de tratamientos de aguas residuales, las cuales no disponen de tratamiento terciario que sean capaces de eliminar estos contaminantes. Uno de los tratamientos terciarios utilizados para la eliminación de contaminantes emergentes son los basados en procesos de oxidación avanzada, en concreto la catálisis heterogénea, que utiliza como catalizador el dióxido de titanio que conduce a una mineralización completa de contaminante.

El objetivo del trabajo se centra en estudiar si el dopaje del dióxido de titanio con nanopartículas de metales de transición es capaz de producir una mayor degradación de diclofenaco que el catalizador comercial P25.

Se estudian 19 catalizadores dopados con distintos contenidos y diferentes metales de transición. De los catalizadores que se obtiene una mayor degradación, se realiza una comparación entre la actividad de degradación que presentan los mismo bajo radiación ultravioleta y radiación ultravioleta-visible. De esta forma se comprueba si los dopajes con metales de transición producen actividad bajo luz visible.

Por último, se realiza un estudio de aplicación de lo realizado en el laboratorio a una planta de depuración de aguas residuales, y se comprueba la rentabilidad como proceso de eliminación de diclofenaco.

Abstract

Water is a scarce and indispensable natural resource for human life and environmental sustainability. Due to rapid human and economic development, an improper use of this resource has been made, causing great damage. For many decades, tons of natural and artificial, biologically active substances used in agriculture, industry, medicine, etc., have been discharged into the environment.

In recent decades, the concern for so-called emerging pollutants has begun, due to their continuous use and because their concentrations in the environment are not controlled and / or regulated. There are numerous groups of emerging pollutants, in this essay we will focus on the group of drugs and more specifically on diclofenac.

After drug intake, a large fraction is excreted in an unmetabolized or metabolites form and reach the wastewater treatment plants, which do not have tertiary treatment that are capable to eliminate these contaminants. One of the tertiary treatments used for the elimination of emerging contaminants are those based on advanced oxidation processes, in particular the heterogeneous catalysis, that uses as a catalyst the titanium dioxide that leads to a complete mineralization of contaminant.

The aim of this essay is to study if the doping of the titanium dioxide with transition metal nanoparticles can produce a greater degradation of diclofenac than the commercial catalyst P25.

19 doped catalysts with different contents and different transition metals are studied. To the catalysts that present a greater degradation, a comparison between the degradation activity that they present under ultraviolet radiation and ultraviolet-visible radiation is made. By doing so it is checked if the dopations with transition metals produce activity under visible light.

Finally, an application study of what was done at a laboratory scale to a wastewater treatment plant is carried out, and profitability is checked as a process to eliminate diclofenac.



Escola Tècnica Superior d'Enginyers
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Sumario

1.	Introducción	11
1.1	Estado actual recursos hídricos	11
1.2	Contaminación de los recursos hídricos	11
1.2.1	Contaminantes emergentes.....	12
1.2.2	Fármacos	13
1.2.2.1	Compuesto estudiado	14
1.2.2.2	Productos de degradación del diclofenaco	16
1.3	Marco legislativo.....	17
1.4	Tratamiento de las aguas residuales	18
1.4.1	Procesos de Oxidación Avanzada	18
1.4.2	Fotocatálisis heterogénea	20
1.4.2.1	Dióxido de titanio.....	21
2.	Objetivos	24
2.1	Objetivo general	24
2.2	Objetivos específicos.....	24
3.	Parte experimental.....	25
3.1	Reactivos y disoluciones	25
3.2	Instrumentación.....	26
3.3	Procedimiento experimental.....	26
4.	Resultados y discusión	29
4.1	Recta de calibración	29
4.2	Selección del catalizador	30
4.3	Comparación actividad UV-visible vs UV.....	36
5.	Aplicación a Ingeniería de tratamiento de aguas.....	39
6.	Líneas de trabajo futuro.....	45
7.	Conclusiones	46
8.	Bibliografía	47



Escola Tècnica Superior d'Enginyers
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Listado de Figuras

Figura 1. Ciclo del agua.	12
Figura 2. Frecuencia de aparición de 28 fármacos en 7 plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Ebro.	14
Figura 3. Esquemas rutas de degradación del DCF.	17
Figura 4. Esquema proceso fotocatalítico de la materia orgánica empleando como semiconductor el TiO ₂	22
Figura 5. Fotografía montaje sistema utilizado en el laboratorio.	27
Figura 6. Esquema sistema utilizado en el laboratorio.	27
Figura 7. Espectros del calibrado de 20 a 1 mg·L ⁻¹ de DCF.	29
Figura 8. Recta de calibración.	30
Figura 9. Espectro de las distintas muestras tomadas en el ensayo de degradación de DCF con P25.	30
Figura 10. Disminución concentración de DCF utilizando el catalizador estándar P25.	31
Figura 11. Disminución concentración de DCF utilizando catalizador P25 bajo la fuente de iluminación LED Array 96.	32
Figura 12. Degradación de DCF de los diferentes catalizadores estudiados.	33
Figura 13. Catalizadores que presentan una degradación de DCF entre 0-0,12 mg DCF·L ⁻¹ ·min ⁻¹	34
Figura 14. Degradación de DCF expresada como mg DCF·L ⁻¹ ·min ⁻¹ ·gramo metal ⁻¹	35
Figura 15. Comparación espectros obtenido bajo radiación UV y UV-visible utilizando el catalizador AuPd/TiO ₂ 2:1.	37
Figura 16. Comparación espectros obtenido bajo radiación UV y UV-visible utilizando el catalizador AgPd/TiO ₂ 1:3.	38
Figura 17. Localización de EDAR Gavà-Viladecans con el río Llobregat.	39
Figura 18. Esquema planta EDAR Gavà-Viladecans.	40
Figura 19. Localización del fotoreactor dentro de la EDAR Gavà-Viladecans.	42
Figura 20. Radiación solar anual en la provincia de Barcelona.	44

Listado de tablas

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del DCF.	15
Tabla 2. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.	19
Tabla 3. Tabla resumen de los catalizadores, sus características y las abreviaturas utilizadas en el texto.	25
Tabla 4. Relación de concentración de DCF y absorbancia.	29
Tabla 5. Resumen resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.	32
Tabla 6. Datos con relación a la cantidad de metales de los catalizadores seleccionados.	35
Tabla 7. Precio por gramo de metal.	36
Tabla 8. Precio de catalizador para eliminar 100 de DCF.	36
Tabla 9. Resumen resultados de la disminución de degradación de DCF bajo radiación UV.	38
Tabla 10. Caracterización agua entrada EDAR Gavà-Viladecans.	40



Escola Tècnica Superior d'Enginyers
de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

1. Introducció

1.1 Estado actual recursos hídricos

El agua es un recurso natural escaso e indispensable para la vida humana y sostenibilidad del medio ambiente. La crisis del agua está relacionada con la relativa escasez de los recursos hídricos, su distribución heterogénea y la contaminación de grandes volúmenes de agua debido a la actividad humana, además de la falta de infraestructuras o tecnologías adecuadas para la gestión de los recursos hídricos (Carbajo Olleros 2013).

A pesar de que más de dos tercios de la superficie del planeta son agua, sólo el 2,5 % es agua dulce y de ésta, solo un pequeño porcentaje es accesible, ya que el 69% se localiza en casquetes polares y el 30% en aguas subterráneas. Además, la distribución de estos recursos no es homogénea; únicamente el 15 % de la población tiene acceso a una fuente de agua en abundancia. El resto de la población mundial tiene un acceso limitando o moderado a una fuente de agua y no toda la población tiene acceso a un servicio de saneamiento adecuado (Carbajo Olleros 2013).

Todos los problemas expuestos justifican la creciente preocupación por la conservación del agua como recurso natural esencial para la vida y el desarrollo. Para su conservación es necesario el desarrollo de procesos y tecnologías que permitan el tratamiento de las aguas residuales para su descontaminación y/o reutilización como una de las claves para su uso sostenible (Ding, Lu y Greenfield 2000).

1.2 Contaminación de los recursos hídricos

Debido al rápido desarrollo humano y económico, se ha realizado un uso inadecuado de los recursos hídricos, provocando un gran deterioro en los mismos. Durante muchas décadas se han vertido al medio ambiente toneladas de sustancias naturales y artificiales biológicamente activas, usadas en agricultura, industria, medicina, etc. sin reparar en las posibles consecuencias.

De acuerdo con el ciclo del agua (Figura 1), las principales vías de contaminación son las aguas residuales provenientes de industria, ganadería y agricultura:

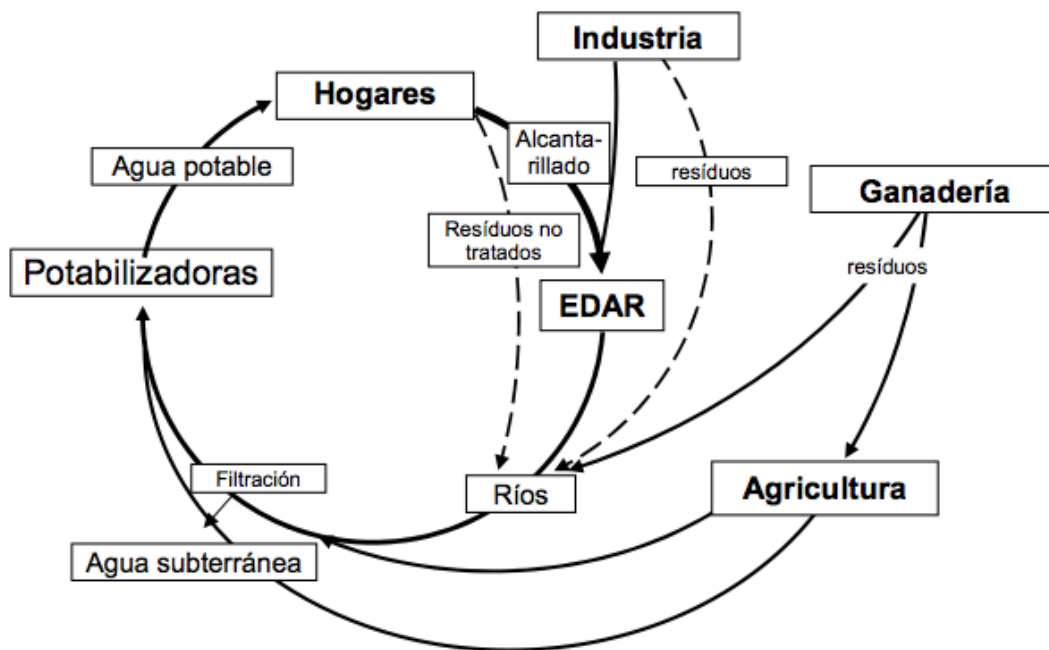


Figura 1. Ciclo del agua.

Fuente: (Damià y López 2008).

1.2.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) pueden entenderse en un sentido amplio como cualquier sustancia química sintética o de origen natural o cualquier microorganismo que comúnmente no se monitorea o regula en el ambiente con efectos adversos para la salud, potencialmente conocidos o sospechados. Estos contaminantes incluyen principalmente productos químicos que se encuentran en productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, pesticidas, productos industriales y domésticos, metales, surfactantes, aditivos industriales y disolventes. Muchos de ellos se usan y liberan continuamente en el medio ambiente, incluso en cantidades muy bajas, y algunos pueden causar toxicidad crónica, trastornos endocrinos en seres humanos y vida silvestre acuática y el desarrollo de resistencia a patógenos bacterianos (UNESCO 2014).

Una de las principales vías de entrada de los CEs al medio acuático son las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). La mayoría de los contaminantes orgánicos conocidos se eliminan en mayor o menor medida mediante los métodos tradicionales de tratamiento de agua (primario o fisicoquímico y secundario o biológico) y, en mayor grado, mediante los tratamientos terciarios (ozonización, filtración en carbón activo, etc),

cada vez más aplicados. No obstante, hay otros contaminantes que no se eliminan y permanecen en las aguas residuales de salida de las EDARs, como es el caso de algunos fármacos.

Dentro de todos los contaminantes emergentes existentes, los compuestos que demandan una mayor y urgente atención son los siguientes (Roig Bondia 2010):

- Retardantes de llama bromados.
- Cloroalcanos.
- Plaguicidas polares.
- Compuestos perfluorados.
- Fármacos y productos de higiene personal.
- Drogas de abuso.
- Metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

1.2.2 Fármacos

Los fármacos han sido diseñados para provocar una actividad fisiológica y farmacológica específica, por lo que pueden producir distintas reacciones en los seres vivos. Pueden actuar como disruptores endocrinos, crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en los organismos, y algunos pueden presentar efectos acumulativos en los organismos acuáticos (Carbajo Olleros 2013).

En Europa se usan más de 3.000 fármacos, entre los que se encuentran: analgésicos, antiinflamatorios, β -bloqueantes, antibióticos, reguladores de lípidos o psicotrópicos. Una vez consumido el fármaco, pasa por el organismo y el fármaco es excretado en su forma original o en forma de subproducto a las aguas residuales urbanas. El alto consumo de fármacos por parte de la sociedad ha provocado una alta frecuencia de detección de estos en los influentes y efluentes de las plantas de EDARs.

Así, en un estudio de monitorización realizado en el año 2007 de fármacos en la cuenca del río Ebro (Gros, Petrovic y Barceló 2007), se detectaron hasta 19 compuestos, siendo el ácido clofíbrico, gemfibrozil, diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno y carbamazepina los fármacos con una frecuencia de detección mayor del 50% (Figura 2), en este estudio se concluyó que los efluentes de las 7 EDARs que se encuentran a lo largo del río Ebro, son los principales contribuyentes de productos farmacéuticos en el agua del río. Otro estudio en el que se analizaron la entrada y salida de la EDAR Galindo (Bizkaia, España), se

observa como la eliminación del diclofenaco al pasar por la planta de tratamiento es del 0% (TEKNIKER 2010).

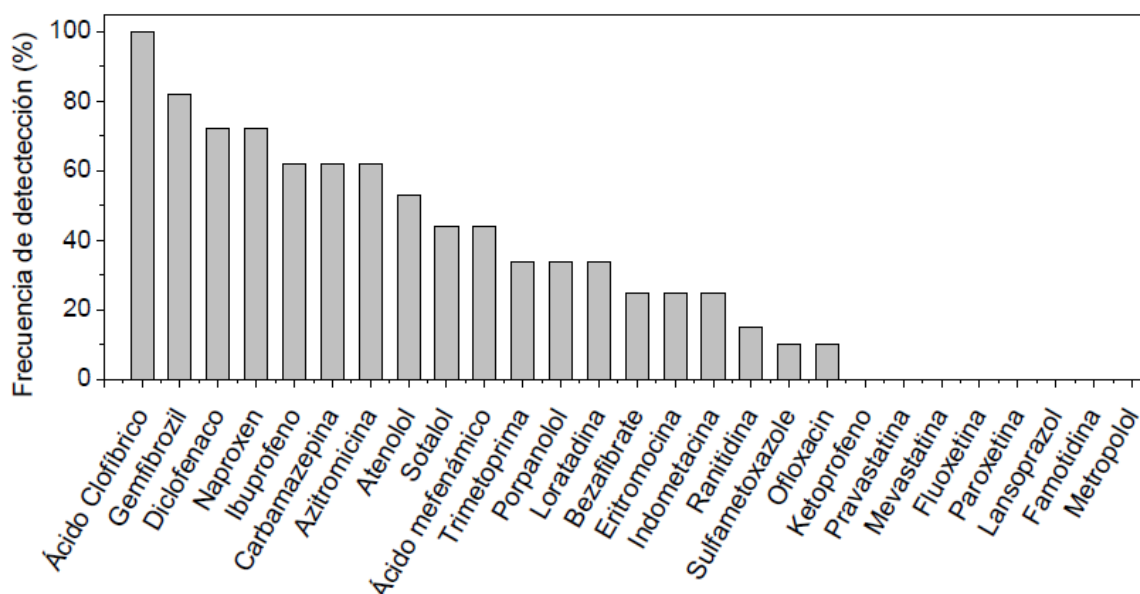


Figura 2. Frecuencia de aparición de 28 fármacos en 7 plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Ebro.

Fuente: (Carbajo Olleros 2013).

1.2.2.1 Compuesto estudiado

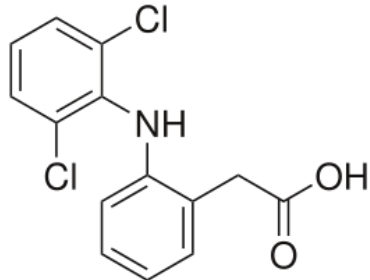
Este trabajo se centrará en el estudio del fármaco diclofenaco, nombre común del ácido 2-{2-[(2,6-diclorfenil)amino]fenil} acético o DCF. El DCF pertenece al grupo de medicamentos no esteroideos (AINEs). Este grupo constituye un grupo heterogéneo de compuestos que presentan actividad analgésica, antiinflamatoria y antipirética. El DCF se usa para aliviar el dolor, sensibilidad, la inflamación, la rigidez causada por la osteoartritis y artritis reumatoide, y tratar el dolor de migrañas.

Los AINEs son medicamentos que se emplean en múltiples situaciones clínicas, por lo que constituyen uno de los grupos terapéuticos a nivel mundial, encontrándose en España dentro de los primeros 15 grupos de medicamentos de mayor consumo (Ministerio de Sanidad 2017). Se estima que el consumo mundial de DCF es de 940 toneladas por año (Marco-Urrea et al. 2010). Una vez consumido por el ser humano, aproximadamente el 15% del DCF se excreta sin cambios (Achilleos et al. 2010).

Las propiedades físico-químicas del DCF son las siguientes:

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del DCF.

Fuente: modificada de (García 2015).

Nombre químico	Diclofenaco	ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino]fenil} acético
CAS	15307-86-5	
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	
Masa molecular [g/mol]	296,2	
Log P [hidrofobicidad]	3,9	
Solubilidad [mg/L]	5,0·10 ⁴	
Tipo	Antiinflamatorio	

El DCF, a pesar de degradarse rápidamente mediante fotólisis directa en condiciones ambientales (Calza et al. 2006), sigue siendo uno de los productos farmacéuticos más importantes en el ciclo del agua (K.M. 1982), siendo uno de los pocos fármacos que se detectan incluso en agua de consumo (Zhao, Liu y Qin 2017). En España, se han detectado concentraciones máximas en ríos de entre 20 y 150 ng·L⁻¹ (García 2015). Aunque no hay datos concluyentes sobre el posible efecto ambiental del DCF en las aguas superficiales, los efectos agudos del DCF serían bastante improbables a los niveles de concentración presentes en el medio ambiente (alrededor de 1000 veces menor que las concentraciones efectivas), aun así, existen estudios que demuestran que la presencia de DCF y sus metabolitos en el medio ambiente tiene efectos negativos en organismos (Zhao, Liu y Qin 2017). Por otro lado, se ha demostrado que, en combinación con otros compuestos farmacéuticos presentes en muestras de agua, el efecto tóxico puede aumentar considerablemente, incluso en concentraciones a las que las sustancias por sí solas no muestran ningún efecto o muy leve (Calza et al. 2006).

También se ha demostrado que el consumo de DCF por animales tiene efectos muy negativos; un estudio ha evidenciado que las poblaciones de tres especies de buitre endémico de Asia meridional se encuentran al borde de la extinción debido al consumo de DCF a través del ganado que ha sido tratado con este medicamento (Elliott, Bishop y Morrissey 2011; Chaudhary et al. 2012).

1.2.2.2 Productos de degradación del diclofenaco

En este trabajo no se han estudiado los productos de la degradación del DCF, sin embargo, existen estudios (Calza et al. 2006; Salaeh et al. 2016) que han descrito las vías de degradación de DCF mediante el mecanismo fotoinducido por el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), que pueden clasificarse dentro de tres rutas principales: hidroxilación del anillo, cierre del anillo y rotura del enlace C-N (Fig 3). (Yu et al. 2013; Calza et al. 2006; Bartels y von Tümpling 2007)

En la primera ruta se produce un ataque del radical hidroxilo al anillo de benceno, formando DCF hidroxilado (1, Fig. 3) que sufre una pérdida de una molécula de agua, dando como resultado la correspondiente imina (2, Fig. 3). Dichas estructuras se someten a una hidroxilación adicional en el anillo de benceno que contiene los átomos de cloro, produciendo la pérdida de cloro y la posterior hidroxilación, y finalmente da como resultado la escisión del enlace C-N.

La segunda ruta considera las reacciones de cierre de anillo, una posibilidad de este cierre es la eliminación de los átomos de cloro y la consiguiente ciclación que produce la formación de estructuras de carbazol (5, Fig. 3); otra posibilidad consiste en la hidroxilación inicial del resto de ácido fenilacético, produciendo el cierre del anillo y posterior formación del derivado de indolina (6, Fig. 3). Estas estructuras sufren una mayor degradación a través de la hidroxilación, oxidación y descarboxilación.

Por último, el DCF puede sufrir una degradación directamente a través de la tercera ruta o como continuación de la primera ruta. Esta ruta considera la rotura del enlace C-N, mientras que el grupo amino se conserva en el anillo bencénico sustituido con cloro (7, Fig. 3) o acetato (8, Fig. 3) y/o grupos hidroxilo. La desaminación y decloración adicionales conducen a la formación de bencenos polihidroxilados, como precursores de productos de apertura de anillo con secuencia decreciente de átomos de C (C_6 - C_4 - C_3 - C_2 - C_1) (12 - 21, Fig. 3) (Juretic et al. 2013; Kalinski et al. 2014).

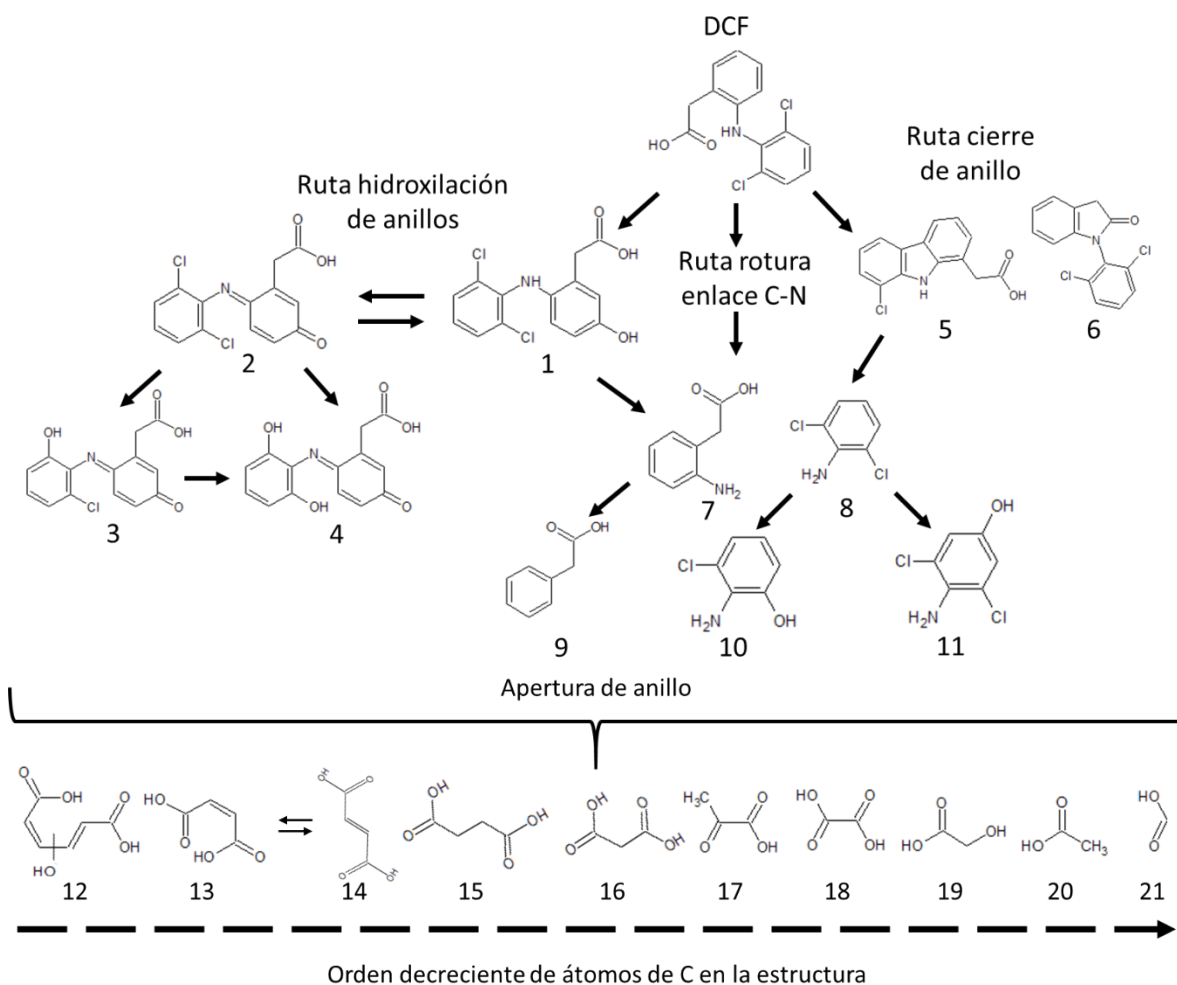


Figura 3. Esquemas rutas de degradación del DCF.

Fuente: modificada a partir de (Salaeh et al. 2016).

1.3 Marco legislativo

En el año 2000 se adoptó la Directiva Marco del Agua (DMA) con el objetivo de promover el uso sostenible y mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos. La DMA se caracteriza por presentar una visión global y un marco de acción local, en el que se especifican las medidas a tomar para la protección integral del agua y calidad química o ecológica (Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea 2000). Junto a esta Directiva, se estableció una primera lista (que se revisa cada cuatro años) de 33 sustancias o grupos de sustancias como prioritarias en el agua (Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea 2001). Así, en el año 2008 el Parlamento Europeo adoptó la Directiva 2008/195/CE, relativa a las normas de calidad ambiental, en la que se establece normas

de conformidad con la directiva 2000/60/CE para las 33 sustancias prioritarias y otros 8 contaminantes que ya estaban regulados.

Actualmente la Directiva 2013/39/UE es la normativa vigente en la regulación de las sustancias prioritarias en el ámbito de política de aguas, en la que se incluye el DCF en la lista de observación para recabar datos de seguimiento y determinar medidas adecuadas para afrontar el riesgo que suponen dichas sustancias (Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea 2013). Esta lista de observación, en la que se incluye el DCF, se publica en la Decisión 2015/495/EC (Comisión Europea 2015).

1.4 Tratamiento de las aguas residuales

Actualmente, las EDARs constituyen una barrera importante de entrada de la contaminación a las aguas superficiales. En función de las características de las aguas residuales, las EDARs pueden disponer de distintas etapas:

- Etapa de pretratamiento: cuya función es separar los sólidos de mayor tamaño.
- Tratamiento primario: el objetivo es eliminar el material en suspensión del agua residual.
- Tratamiento secundario: también conocido como tratamiento biológico cuyo objetivo es eliminar la materia orgánica.
- Tratamiento terciario: tiene como objetivo la eliminación de la materia orgánica u otros contaminantes que permanecen en el agua residual tras los procesos convencionales.

Existe numerosas tecnologías que hacen posible realizar un tratamiento terciario: filtración, membranas, adsorción con carbón activo, intercambio iónico, oxidación avanzada, etc.

1.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, *Advanced Oxidation Processes* en terminología inglesa) son tratamientos de contaminantes en fase acuosa basados en la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales (Ahmed et al. 2011). En este grupo se incluyen todos los

procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo da lugar a la oxidación de la materia orgánica.

El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, con un elevado potencial redox (2,80 V) mayor que muchos de los oxidantes convencionalmente empleados como el ozono o el peróxido de hidrógeno (2,07 V y 1,77 V respectivamente). Además, el radical hidroxilo tiene una baja selectividad, por lo que es capaz de oxidar casi cualquier especie orgánica obteniendo como productos finales H_2O y CO_2 (Carbajo Olleros 2013).

Los AOPs se clasifican en dos grandes bloques (Tabla 2): los procesos fotoquímicos que utilizan la radiación para generar los radicales hidroxilos, y los procesos no fotoquímicos, donde los radicales se generan a través de la transformación de especies químicas o mediante el empleo de otras fuentes de energía distintas de la luz (Buxton et al. 1988). De forma general, la utilización de estas técnicas avanzadas no conllevan un coste elevado si el contenido de carbono orgánico total del agua residual a tratar es inferior a $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Malato et al. 2002).

Tabla 2. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

Fuente: (Carbajo Olleros 2013).

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino [O_3/OH^-]	Fotólisis con radiación ultravioleta [UV]
Ozonización con peróxido de hidrógeno [O_3/H_2O_2]	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [H_2O_2/UV]
Ozonización catalítica [O_3 /catalizador]	Ozono y radiación ultravioleta [O_3/UV]
Procesos Fenton y relacionados [Fe^{2+}/H_2O_2] o [H_2O_2 /Catalizador sólido]	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [$H_2O_2/O_3/UV$]
Oxidación electroquímica / electrocatalítica	Foto-Fenton y relacionados [$Fe^{2+}/O_3/UV$]
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea [catalizador/ O_2/UV]
Ultrasonidos	

1.4.2 Fotocatàlisis heterogènea

La degradació de DCF ha sido estudiada por varios AOPs, incluida la oxidació homogènea foto-Fenton por irradiació UV-C o luz natural, oxidació $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, ozonización, sonólisis basada en baja frecuencia o ultrasonidos y oxidació electroquímica (Achilleos et al. 2010). La fotocatàlisis heterogènea es uno de los AOPs que ha demostrado la capacidad de mineralización por completo de una amplia variedad de contaminantes persistentes (Achilleos et al. 2010; Mugunthan, Saidutta y Jagadeeshbabu 2017).

El proceso de fotocatàlisis heterogènea consiste en irradiar la superficie de un semiconductor que actúa como sensibilizador para los procesos redox inducidos por la luz debido a su estructura electrónica, que se caracteriza por una banda electrónica de valencia llena y una banda electrónica de conducción vacía (Bahnmann 2004). Cuando en el semiconductor incide radiación de energía superior a la energía del intervalo de banda, se genera un estado excitado al saltar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Se produce entonces un exceso de carga negativa en la banda de conducción y una carga positiva o huecos en la banda de valencia. De la posición relativa de dichas bandas dependen las características electrónicas del semiconductor (Cámara Hurtado 2012).

La fuente de irradiación más utilizada a escala industrial son las lámparas UV, aunque estas suponen un elevado coste (Cuevas 2011). La luz solar es una posible alternativa; cerca de la superficie de la Tierra el Sol produce $0,2 - 0,3$ moles de fotones $\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ en un rango de 300-400 nm con un flujo típico de UV de $20-30 \text{ W m}^{-2}$ (Ahmed et al. 2011). Aunque este flujo representa un porcentaje menor de 3 - 5% de la radiación total, la luz solar representa una fuente gratuita y sostenible (Zhao et al. 2002).

Los semiconductores más adecuados para su empleo en procesos fotocatalíticos con aprovechamiento de la luz solar son aquellos que tienen una banda de energía comparable a la de los fotones de luz visible y/o ultravioleta ($E_g < 3,5 \text{ eV}$). Algunos de los semiconductores utilizados como catalizadores son: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS y TiO_2 . Sin embargo, el semiconductor más ampliamente utilizado comercialmente en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 por su bajo coste y estabilidad.

En cuanto a las ventajas de la tecnología que utiliza proceso de fotocátalisis heterogénea, cabe destacar (Domènech, Jardim y Litter 2004):

- Son capaces de transformar químicamente el contaminante.
- Se puede llegar a la mineralización completa del contaminante.
- Permite tratar contaminantes en baja concentraciones (ppb).
- Consumo energético bajo o nulo (cuando se emplea luz solar como fuente de radiación).
- No tienen los efectos nocivos para la salud de otros tratamientos con desinfectantes y oxidantes residuales.
- Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que implica uso de tecnologías más baratas.
- Alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas.
- No requiere consumo de reactivos.

No obstante, esta tecnología sufre de ciertas limitaciones, tales como:

- En el proceso de oxidación pueden formarse productos intermedios, en ocasiones más perjudiciales que el contaminante objeto de eliminación.
- La cinética es lenta y el rendimiento fotónico bajo.
- Se puede llegar a producir la desactivación del fotocatalizador.
- Depende de gran variedad de factores por lo que debe estudiarse cada caso en profundidad.

1.4.2.1 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) ha atraído un considerable interés en las últimas décadas debido a sus propiedades electrónicas y de superficie ácido-base, estabilidad química, baja toxicidad y bajo coste (Sun et al. 2016; Gil et al. 2017). El TiO_2 posee dos polimorfos principales, la anatasa y el rutilo, con una distancia energética entre bandas de 3,2 y 3,0 eV, respectivamente, correspondiente a la radiación en el UV cercano ($\lambda=380$ nm), por lo que se puede emplear como fuente de radiación tanto lámparas ultravioleta-A como la radiación solar.

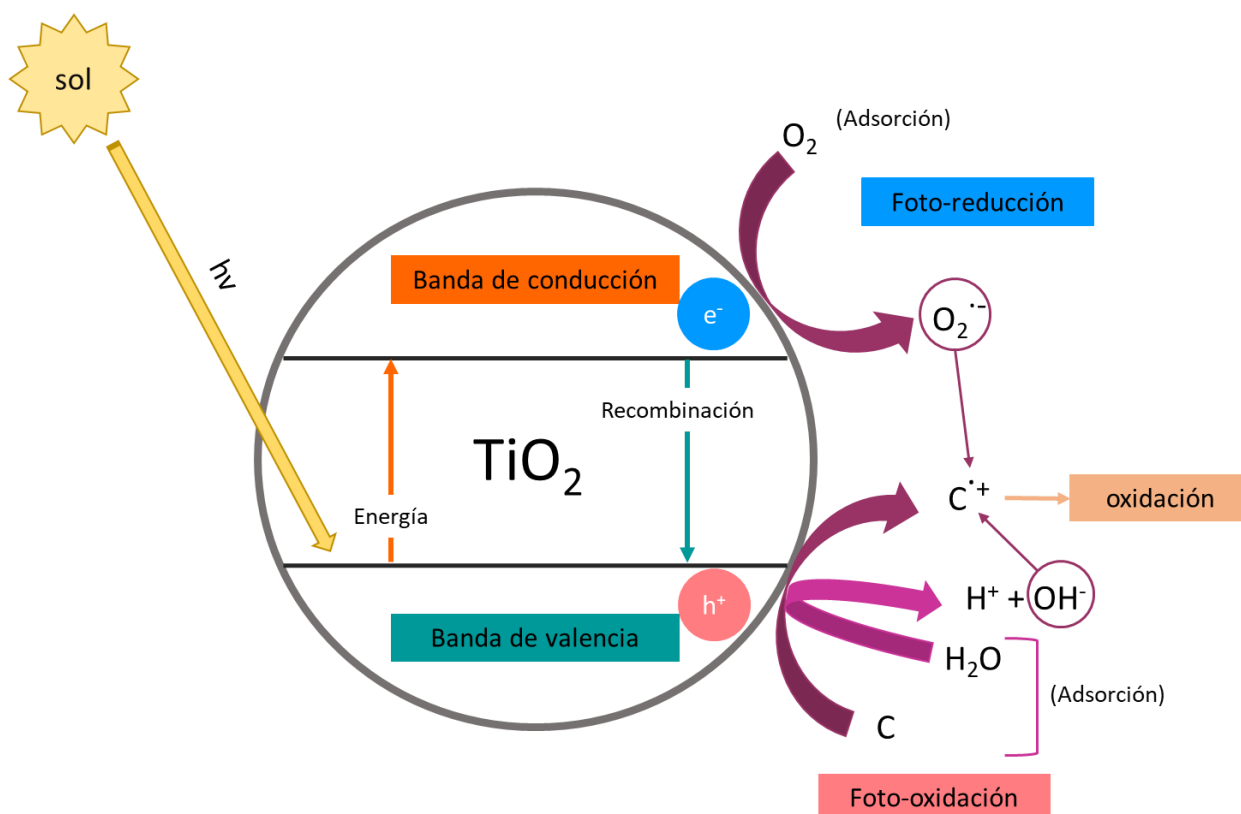


Figura 4. Esquema proceso fotocatalítico de la materia orgánica empleando como semiconductor el TiO_2 .

Fuente: adaptada de (Carbajo Olleros 2013; Cámara Hurtado 2012).

La oxidación se puede producir de tres maneras diferentes: una forma es mediante la transferencia directa del hueco a la sustancia absorbida sobre el fotocatalizador, también puede darse a través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) o superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbido sobre el catalizador, o por último puede darse por ambos procesos a la vez.

Existen numerosos estudios que demuestran el éxito del uso de TiO_2 como catalizador en tratamientos de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos (Carbajo Olleros 2013). Sin embargo, existen algunas limitaciones, y es que el TiO_2 sólo puede excitarse bajo radiación ultravioleta, la cual representa un porcentaje muy pequeño de la radiación solar. Otra desventaja es que habitualmente en el proceso fotocatalítico se emplea el catalizador suspendido en forma de partículas finas, para aumentar el contacto directo con la luz y los contaminantes, esto da lugar a la presencia de sólidos en suspensión al final del

tratamiento, parámetro limitado por legislación en materia de vertidos (Carbajo Olleros 2013).

Por todo ello, resulta necesario desarrollar nuevos fotocatalizadores que exhiban una mayor actividad; en los últimos años se han desarrollado distintos métodos para mejorar el rendimiento del TiO_2 mediante modificaciones en la superficie y propiedades electrónicas para facilitar la reacción redox. Las principales estrategias se centran en la realización de cambios morfológicos de la superficie, basados en controlar el tamaño de partícula y crear una estructura porosa adecuada. Por otro lado, y en menor medida, se han desarrollado estrategias con un enfoque químico, entre las que se incluyen el dopaje de iones metálicos o no metálicos, la complejación inorgánica, la sensibilización con colorantes inorgánicos o colorantes orgánicos y las heterouniones semiconductoras mediante el acoplamiento con otros semiconductores (Gil et al. 2017).

Otra estrategia consiste en dopar directamente la estructura del TiO_2 (Guo et al. 2018). Entre los elementos de dopaje más utilizados, se encuentran nitrógeno (N), boro (B), carbono (C), flúor (F), azufre (S), fósforo (P) y yodo (I) (Asahi et al. 2001; Gil et al. 2017; Surenjan et al. 2017; Li, Di et al. 2018; Li, Yayuan et al. 2018). También se han utilizado metales de transición como elementos dopantes. Así, se ha utilizado níquel (Ni) (Singla, Pandey y Singh 2016), plata (Ag) (Zhang, Li y Guo 2017), cobre (Cu) (Maldonado et al. 2018) y oro (Au) (Li, Yayuan et al. 2018), entre otros. El éxito de estos dopajes radica en su influencia en la energía de intervalo de banda del TiO_2 para aprovechar mejor el espectro de la luz visible, y por tanto, se produce un aumento de actividad debido a que se atrapa o retrasa la recombinación del par electrón-hueco (Thiruppathi et al. 2018).

Por último, también se utiliza el dopaje de la superficie del TiO_2 con nanopartículas metálicas con la finalidad de atrapar los electrones promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , evitando de este modo su recombinación con los huecos de la banda de valencia (Murdoch et al. 2011). Con esto se consigue una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico. Si, además, estas nanopartículas metálicas tienen una banda plasmónica en el visible, es incluso posible un mejor aprovechamiento de la luz solar.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de fin de máster es el estudio de degradación del fármaco DCF, de preocupación emergente, mediante la utilización de catalizadores dopados con nanopartículas de metales de transición.

2.2 Objetivos específicos

Para alcanzar este objetivo general es necesario establecer una serie de objetivos específicos:

- Lograr una simulación de luz solar en el laboratorio.
- Comparar la degradación de los catalizadores estudiados con el catalizador comercial P25.
- Comprobar si el dopaje con metales de transición provoca actividad de degradación bajo luz visible.
- Realizar una aproximación a la aplicación a una planta de tratamiento de aguas residuales.

3. Parte experimental

La realización de este trabajo se ha llevado a cabo en el LACE (Laboratorio de Catálisis y Energía), que se encuentra dentro del grupo de investigación de Nanoingeniería de Materiales Aplicados a la Energía (NEMEN) de la Universidad Politécnica de Cataluña. El grupo de investigación NEMEN centra sus actividades en la nanoingeniería de nuevos materiales con fines energéticos. Sus actividades contemplan la preparación, caracterización y ensayo de materiales e incluyen su aplicación como catalizadores, fotocatalizadores y materiales para una mejora de la gestión de la energía y el medio ambiente.

3.1 Reactivos y disoluciones

El DCF fue suministrado por Acros Organics (Geel, Bélgica) en forma de diclofenaco sódico, con una pureza del 98%. Antes de cada experiencia, se preparaba una disolución de trabajo de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DCF en agua destilada. Esta disolución se conserva en la nevera a 4°C hasta su utilización en los ensayos.

Los catalizadores utilizados fueron suministrados por el grupo de investigación NEMEN. Todos están formados por TiO_2 dopados con nanopartículas de distintos metales de transición. Los catalizadores utilizados se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 3. Tabla resumen de los catalizadores, sus características y las abreviaturas utilizadas en el texto.

catalizador	Contenido y características	Abreviatura utilizada en el trabajo
Au/ TiO_2	Au 1% anatasa	Au/ TiO_2 A
Au/ TiO_2	Au 1% rutilo	Au/ TiO_2 R
$\text{Rh}_2\text{Mn}/\text{TiO}_2$	1% Rh y 2% Mn	$\text{Rh}_2\text{Mn}/\text{TiO}_2$ 1:2
$\text{Rh}_6\text{Mn}/\text{TiO}_2$	1% Rh y 6% Mn	$\text{Rh}_6\text{Mn}/\text{TiO}_2$ 1:6
Ni/ TiO_2	P25 estándar con 0,5% de Ni	Ni/ TiO_2
Pd/ TiO_2	P25 estándar con 0,5% de Pd	Pd/ TiO_2
Pt/ TiO_2	P25 estándar con 1% Pt	Pt/ TiO_2
PdCo/ TiO_2	0,3% Pd wt y 2,0% Co wt	PdCo/ TiO_2
Pt/ TiO_2	1% Pt wt. Sin calcinar	Pt/ TiO_2 N
Pt/ TiO_2	1% Pt calcinado a baja T (anatasa)	Pt/ TiO_2 B
Pt/ TiO_2	1% Pt calcinado a alta T (anatasa +rutilo)	Pt/ TiO_2 A
AgPd/ TiO_2	0,1% Ag wt y 0,3% Pd wt	AgPd/ TiO_2 1:3
AgPd/ TiO_2	0,3% Ag wt y 0,3% Pd wt	AgPd/ TiO_2 3:3
AgPd/ TiO_2	0,3% Ag wt y 0,1% Pd wt	AgPd/ TiO_2 3:1
AuPd/ TiO_2	2,43% Au wt. y 0,66 % Pd wt	AuPd/ TiO_2 2:1
AuPd/ TiO_2	1,22% Au wt. y 0,66 % Pd wt	AuPd/ TiO_2 1:1
AuPd/ TiO_2	3,61% Au wt. y 0,65 % Pd wt	AuPd/ TiO_2 3:1

AuPd/TiO ₂	1,22% Au wt. y 1,97 % Pd wt	AuPd/TiO ₂ 1:2
AuCu/TiO ₂		AuCu/TiO ₂

3.2 Instrumentación

Para la simulación de luz solar se utiliza la fuente de iluminación LED Array ceLED 96 de CETONI GmbH (Korbussen, Alemania), compuesta de 96 Leds que permiten utilizar un rango de 350 a 755 nm y que tiene una intensidad de $3,35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Debido a que la fuente de iluminación LED Array CeLED se estropeó durante la realización de este trabajo, fue necesario el uso de otra fuente de iluminación que se encontraba en el laboratorio, esta fuente es LED Array 96 de CETONI GmbH, que está formada únicamente por LEDs cuya radiación se encuentra en el rango de radiación ultravioleta y con una intensidad de $4,3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Las intensidades de las fuentes de iluminación empleadas fueron medidas con el fotómetro Solar light PMA 2200 (Glenside, Estados Unidos).

Para el análisis del contenido de DCF de las muestras se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR de la casa comercial Shimadzu (Kioto, Japón), modelo UV-3600 de doble haz. El espectrofotómetro está equipado con dos fuentes de radiación: una lámpara de deuterio y otra lámpara de wolframio, y tres detectores: un tubo fotomultiplicador (PMT) para la región del visible y ultravioleta (165-850 nm) y dos detectores adicionales para la región del infrarrojo cercano InGaAs (700-1800 nm) y PbS (1600-3300 nm). Para las medidas, se utilizó una cubeta de cuarzo de paso óptico de 0,5 cm.

3.3 Procedimiento experimental

Durante este estudio se ha llevado a cabo el mismo procedimiento, lo único que ha cambiado es el tipo de fuente de iluminación utilizada.

El montaje del sistema utilizado se muestra en las Figuras 5 y 6; el cual consiste en un soporte que mantiene la fuente de iluminación a una altura constante de 5 cm sobre la disolución, un recipiente con unas dimensiones de 7 cm de altura y 16,5 cm de diámetro y una capacidad de 300 mL, agitador magnético y refrigerante.



Figura 5. Fotografia montaje sistema utilizado en el laboratorio.

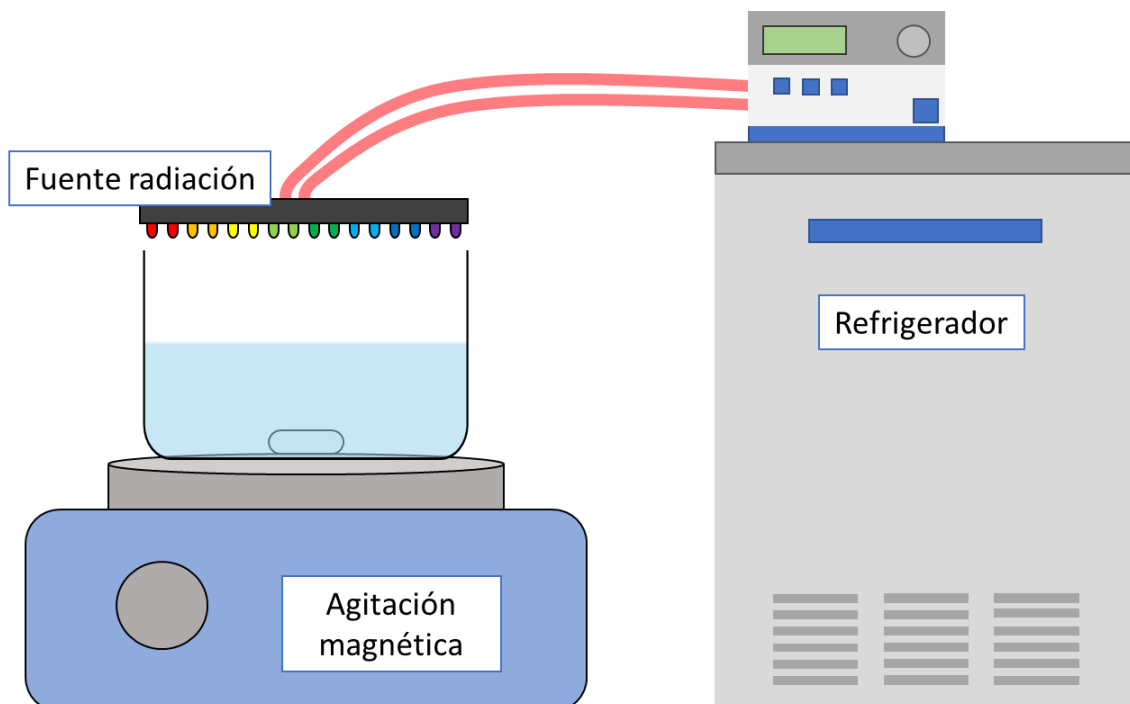


Figura 6. Esquema sistema utilizado en el laboratorio.

Antes de comenzar con el ensayo de irradiación, la suspensión de catalizador y disolución de DCF se deja en agitación en oscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción en la superficie del semiconductor. Los experimentos de irradiación del diclofenaco se llevaron a cabo en disoluciones acuosas con una concentración de 20 mg·L⁻¹ de DCF y 200 mg·L⁻¹ de catalizador, estas concentraciones se utilizaron en base a los rangos que se han utilizado en otros estudios de degradación de diclofenaco por catálisis heterogénea (Achilleos et al. 2010). Como se disponía de un volumen de 0,15 L, en el ensayo se pesaban 30 mg de catalizador para conseguir la concentración seleccionada.

La concentración de DCF empleada es sustancialmente más alta que la que se encuentran típicamente en las muestras ambientales que están a niveles de µg·L⁻¹, se utiliza estos niveles mayores de concentración para permitir la evaluación de la eficacia del tratamiento dentro de una escala de tiempo medible y para la determinación precisa de las concentraciones residuales con las técnicas analíticas empleadas en este trabajo (Achilleos et al. 2010).

La disolución de DCF con el catalizador se mantiene continuamente en agitación durante 5 horas. Cada 30 minutos se toma muestra con una jeringuilla y se reserva en un frasco previa filtración mediante un filtro de 22 µm para eliminar las partículas de catalizador. También se lleva a cabo un control de la temperatura durante todos los experimentos, la temperatura no superó los 32°C.

El progreso de la reacción fotocatalítica se controló midiendo la absorbancia de las distintas muestras con el espectrofotómetro UV-Vis en el rango de 235 a 400 nm, donde se encuentra la máxima absorbancia de DCF (Achilleos et al. 2010).

4. Resultados y discusión

4.1 Recta de calibración

Es necesario establecer un calibrado formado por disoluciones de distintas concentraciones de DCF, dentro del rango que se va a estudiar para determinar la concentración de las distintas muestras, que se tomarán durante los ensayos de degradación de DCF. Se preparan disoluciones de 20, 15, 10, 5, 2,5 y 1 mg·L⁻¹. Obteniendo los siguientes espectros:

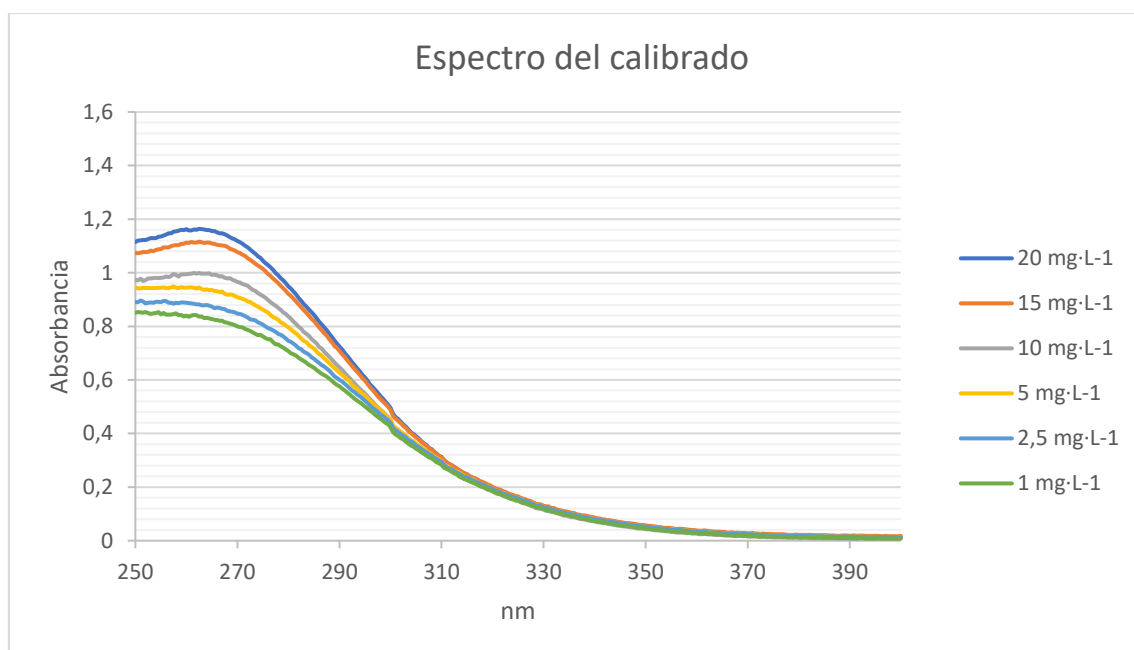


Figura 7. Espectros del calibrado de 20 a 1 mg·L⁻¹ de DCF.

A partir de los espectros se establece la absorbancia correspondiente a cada concentración:

Tabla 4. Relación de concentración de DCF y absorbancia.

Absorbancia	Concentración
0,853	1
0,896	2,5
0,948	5
0,999	10
1,116	15
1,164	20

Si representamos estos valores se obtiene la siguiente recta de calibración:

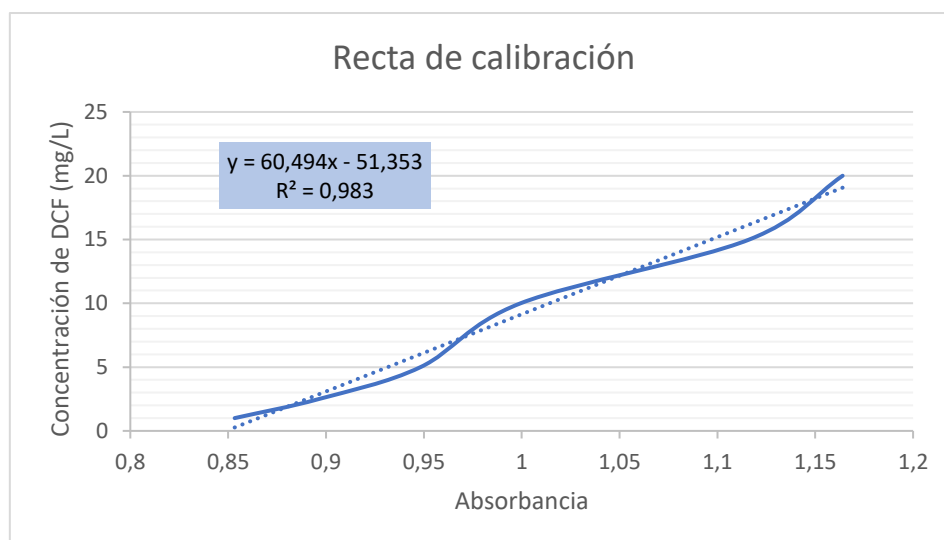


Figura 8. Recta de calibración.

Se obtiene la ecuación de la curva de calibrado con un coeficiente de correlación adecuado de 0,983. A partir de esta ecuación se van a establecer las concentraciones de DCF de las distintas muestras.

4.2 Selección del catalizador

En el estudio se está buscando un catalizador que permita una mayor degradación del DCF que el catalizador comercial P25 del cual ya se ha reportado y estudiado su eficacia. Por tanto, se establece como referencia la degradación de DCF con P25, obteniendo los espectros de la Figura 9:

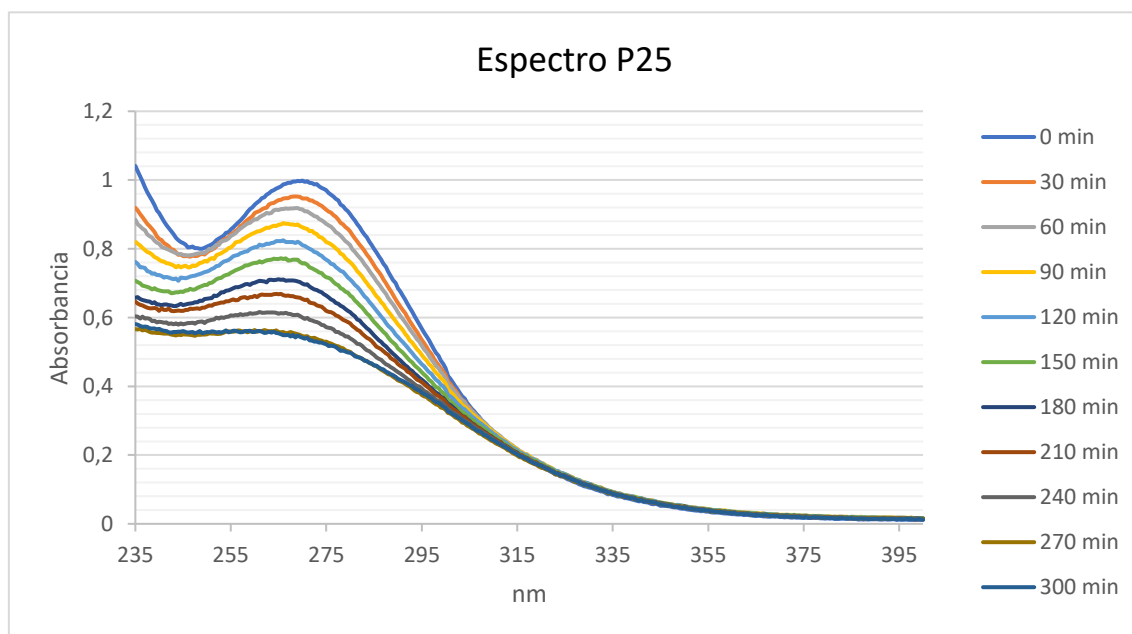


Figura 9. Espectro de las distintas muestras tomadas en el ensayo de degradación de DCF con P25.

Se observa una clara degradación de DCF durante los 300 minutos que dura el ensayo, en el espectro se observa un máximo de absorbancia a 270 nm, que corresponde al DCF. A medida que avanzan los minutos esta curva se desplaza a longitudes de onda inferiores obteniendo un máximo por debajo de los 270 nm, esto puede ser debido a la formación de productos de degradación.

A partir de los máximos obtenidos en los espectros y la absorbancia correspondiente y aplicando nuestro calibrado se obtiene la disminución de la concentración de DCF con el tiempo:

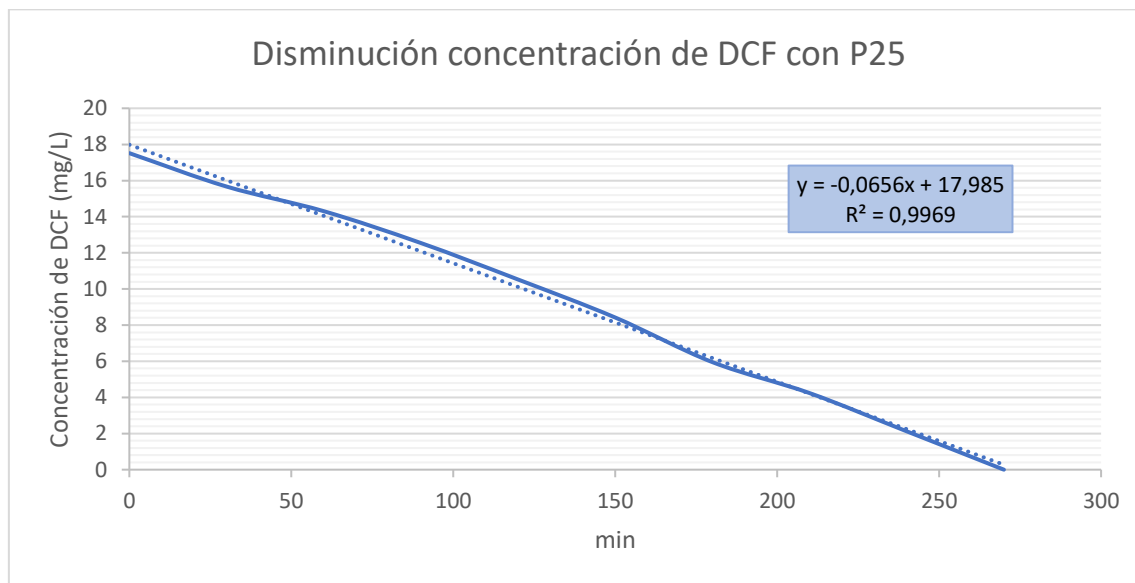


Figura 10. Disminución concentración de DCF utilizando el catalizador estándar P25.

Se observa que se comienza con una concentración de DCF de $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, por lo que existe un porcentaje de adsorción de DCF en el catalizador. De acuerdo con estos datos de disminución de DCF en función de los minutos y el volumen en el que se realiza el ensayo se establece que tiene lugar una degradación de $0,065 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, siendo este el valor de referencia.

Tal y como se ha comentado, durante el desarrollo del estudio la fuente de iluminación LED Array ceLED 96 se estropeó, en su lugar se utilizó la fuente LED Array 96 compuesta únicamente por radiación ultravioleta. Para que los resultados obtenidos con esta fuente de iluminación se puedan comparar con los obtenidos con la primera fuente de luz utilizada, se estudia la degradación con el catalizador P25 y a partir de esta se establece una relación o factor de correspondencia:

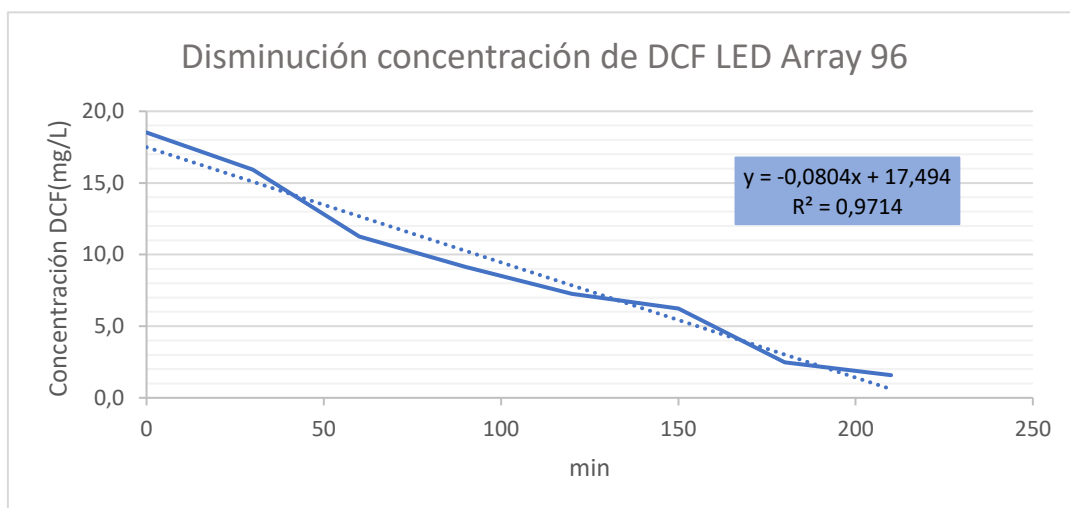


Figura 11. Disminución concentración de DCF utilizando catalizador P25 bajo la fuente de iluminación LED Array 96.

Se obtiene una degradación de $0,08 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, que representa un 10% más que con la primera fuente LED Array ceLED 96. A los catalizadores que son estudiados con la nueva fuente Led Array 96 se les resta el 10% de la degradación de DCF obtenida.

A continuación, se muestra una tabla resumen de los resultados obtenidos con todos los catalizadores estudiados (los espectros correspondientes se recogen en el Anexo 1). En la tabla aparece la pendiente de la recta obtenida en la degradación de DCF, la cuantificación de la degradación y los minutos en los que obtiene una concentración de $0 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1}$ en el ensayo, a los resultados que lo precisaban (porque el ensayo se realizó bajo la fuente LED Array ceLED 96) se les aplicó el factor de corrección:

Tabla 5. Resumen resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Pendiente normalizada	Degradación normalizada $\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g cat}^{-1}$	(t ₀) min
TiO ₂ P25	$-0,066 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$0,065 \pm 0,007$	2,2	270
Au/TiO ₂ A	$-0,133 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \pm 0,01$	3,8	120
Ni/TiO ₂	$-0,061 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$0,048 \pm 0,013$	1,6	300
Pd/TiO ₂	$-0,037 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$0,044 \pm 0,008$	1,5	300
Pt/TiO ₂	$-0,037 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,034 \pm 0,006$	1,1	300
Pt/TiO ₂ A	$-0,083 \pm 14 \cdot 10^{-3}$	$0,073 \pm 0,001$	2,4	270
AgPd/TiO ₂ 1:3	$-0,092 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \pm 0,01$	3,2	210
AgPd/TiO ₂ 3:1	$-0,008 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$0,006 \pm 0,003$	0,2	300
AgPd/TiO ₂ 3:3	$-0,013 \pm 9,4 \cdot 10^{-3}$	$0,023 \pm 0,003$	0,8	300
AuPd/TiO ₂ 2:1	$-0,6 \pm 0,2$	$0,59 \pm 0,05$	20	30
AuPd/TiO ₂ 1:1	$-0,19 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,07$	8,2	30
AuPd/TiO ₂ 3:1	$-0,019 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$0,029 \pm 0,005$	1,0	300
AuPd/TiO ₂ 1:2	$-0,025 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$0,03 \pm 0,007$	1,0	300

Au/TiO ₂ R	0	0	0	0
Rh ₂ Mn/TiO ₂ 1:2	0	0	0	0
Rh ₆ Mn/TiO ₂ 1:6	0	0	0	0
PdCo/TiO ₂	0	0	0	0
AuCu TiO ₂	0	0	0	0
Pt/TiO ₂ N	0	0	0	0
AuPd/TiO ₂ 1:2	0	0	0	0
Pt/TiO ₂ B	0	0	0	0

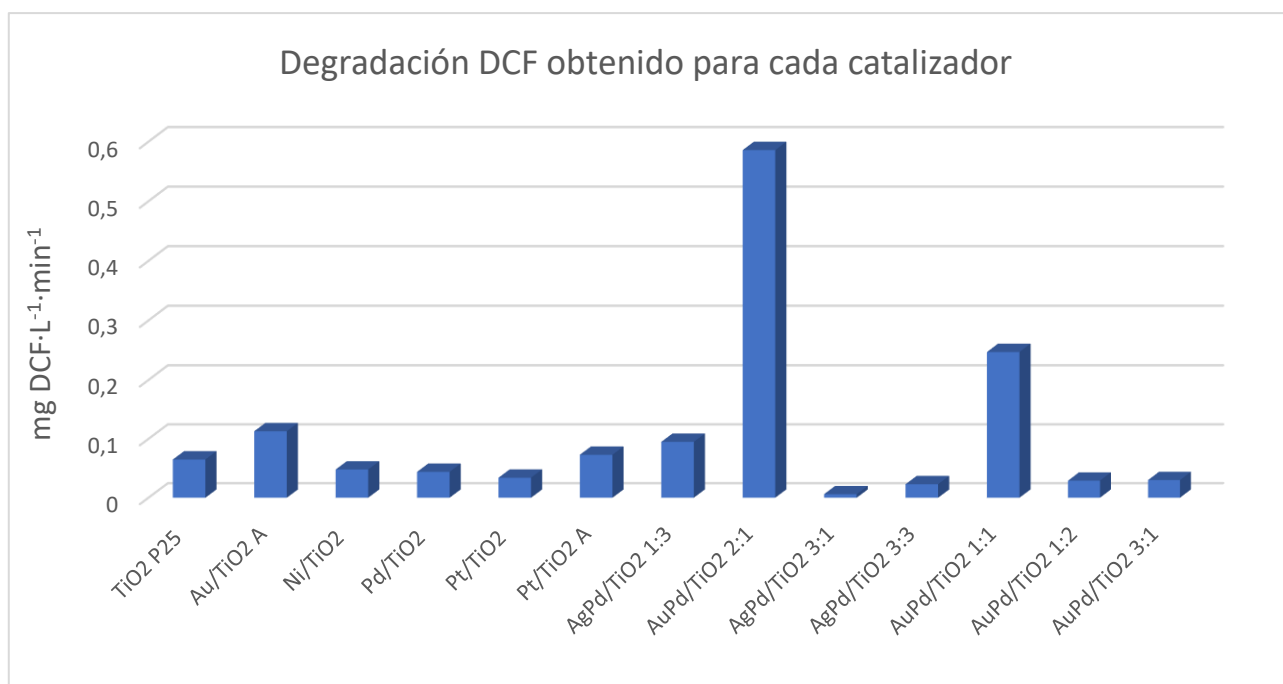


Figura 12. Degradación de DCF de los diferentes catalizadores estudiados.

En la Figura 12 se observa claramente como el catalizador AuPd/TiO₂ 2:1 muestra una mayor degradación del DCF, seguido del catalizador AuPd/TiO₂ 1:1. En la siguiente Figura 13, se han eliminado los dos catalizadores nombrados anteriormente para observar con mayor facilidad cuales son los siguientes catalizadores que presentan una mayor actividad de degradación del DCF.

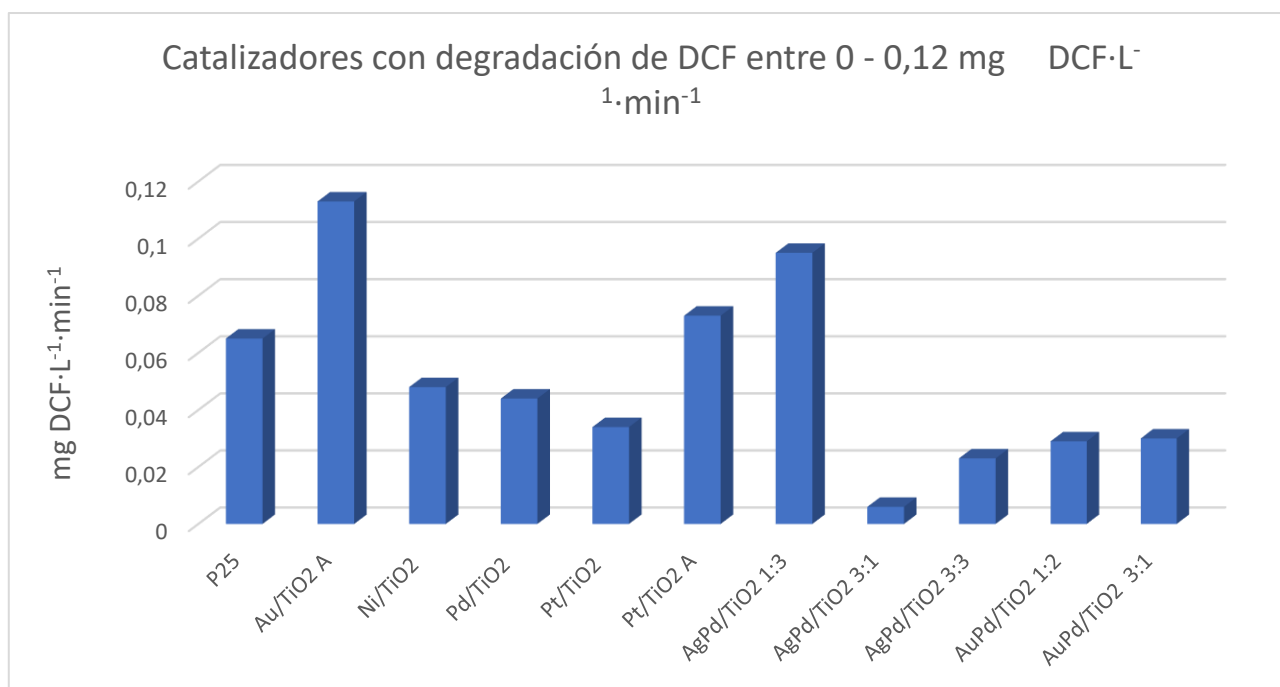


Figura 13. Catalizadores que presentan una degradación de DCF entre 0-0,12 mg DCF·L⁻¹·min⁻¹.

Los siguientes catalizadores que presenta una mayor actividad de degradación y mayor que el estándar P25 son: Au/TiO₂ A, AgPd/TiO₂ 1:3 y Pt/TiO₂ A.

A partir de los resultados obtenidos, se escogen los catalizadores de AuPd/TiO₂ 2:1 y AgPd/TiO₂ 1:3 para realizar los siguientes ensayos y comprobar el efecto de la luz visible sobre dichos catalizadores. Se decide escoger los catalizadores que contienen plata (Ag) y oro (Au) ya que tienen un efecto plasmón apreciable bajo radiación visible, siendo mayor para Ag (Ran et al. 2018; Jiang et al. 2018). La modificación de catalizadores con metales nobles comprende un mecanismo de resonancia de plasmones superficiales de las partículas del metal por excitación bajo luz visible, lo que facilita tanto la excitación de los electrones superficiales como su transferencia a través de la interfase con el TiO₂. Además, las nanopartículas de los metales nobles actúan como trampas de electrones, lo que mejora la separación de los electrones y los huecos positivos fotogenerados (Nevárez-Martínez et al. 2017).

Una de las razones por las que se ha obtenido como mejor catalizador el AuPd/TiO₂ 2:1 podría ser a que el catalizador contenga una mayor cantidad de metal, por ello se va a estudiar cual es la relación de degradación en función de los gramos de metal que contenta el catalizador como mg DC·L⁻¹·min⁻¹·gramo de metal, entendiendo como gramo de metal cualquier metal que esté presente en el catalizador. Este factor también podría tener consecuencias en los costes del catalizador. Para realizar este estudio se va a tomar los catalizadores que presentaron una degradación mayor que el valor estándar de 0,065 mg DCF·L⁻¹·min⁻¹, perteneciente al P25.

Los porcentajes de metales que poseen los catalizadores que se van a estudiar son:

- Au/TiO₂ A: 1 % de Au.
- Pt/TiO₂ A: 1 % de Pt.
- AgPd/TiO₂ 1:3 :0,4 % de Ag+Pd.
- AuPd/TiO₂ 2:1 :3,09 % de Au+Pd.
- AuPd/TiO₂ 1:1 :1,88 % de Au+Pd.

Tabla 6. Datos con relación a la cantidad de metales de los catalizadores seleccionados.

Catalizador	mg DCF·L ⁻¹ ·min ⁻¹	Gramos metal	mg DCF·L ⁻¹ ·min ⁻¹ · gramo metal ⁻¹
Au/TiO ₂ A	0,113	3,0·10 ⁻⁴	377
Pt/TiO ₂ A	0,073	3,0·10 ⁻⁴	243
AgPd/TiO ₂ (1:3)	0,095	1,2·10 ⁻⁴	792
AuPd/TiO ₂ (2:1)	0,586	9,3·10 ⁻⁴	632
AuPd/TiO ₂ (1:1)	0,247	5,6·10 ⁻⁴	438

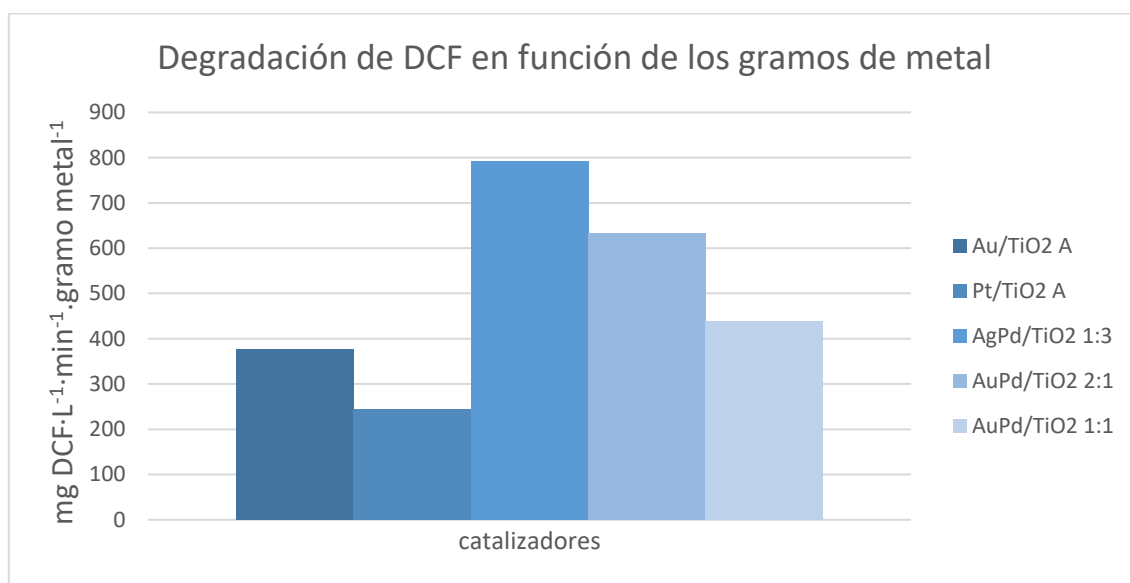


Figura 14. Degradación de DCF expresada como mg DCF·L⁻¹·min⁻¹·gramo metal⁻¹.

En este caso se ha obtenido que el catalizador que mayor degradación de DCF presenta por gramo de metal es el AgPd/TiO₂ 1:3.

La cantidad de metal que tenemos en nuestro catalizador también puede afectar al precio del mismo. El precio del TiO₂ comercial es de 46,2 € para 50 gramos (ACROS Organics). Y el precio de los metales paladio (Pd), oro (Au), plata (Ag) y platino (Pt) consultado el 1 de junio de 2018 es de:

Tabla 7. Precio por gramo de metal.

Metal	Euros por gramo de metal
Au	35,77
Ag	0,455
Pd	27,47
Pt	25,13

A continuación, se muestra el gasto de euros que se produciría en catalizador para eliminar 100 mg de $\text{DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Como todos los catalizadores poseen TiO_2 no se va a tener en cuenta su precio para el cálculo. El coste en materia prima de cada uno de los catalizadores es:

Tabla 8. Precio de catalizador para eliminar 100 de DCF.

Catalizador	$\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g catalizador}^{-1}$	gramos metal para eliminar 100 $\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		Euros totales
Au/ TiO_2 A	3,767	0,266 g de Au		9,5
Pt/ TiO_2 A	1,133	0,412 g de Pt		10,3
AgPd/ TiO_2 1:3	3,167	0,032 g de Ag	0,095 de Pd	2,6
AuPd/ TiO_2 2:1	19,53	0,12 g de Au	0,035 d de Pd	5,3
AuPd/ TiO_2 1:1	8,233	0,148 g de Au	0,080 g de Pd	7,5

Se comprueba cómo debido al bajo precio de Ag frente a los demás metales y la poca cantidad de metal que contiene el catalizador de Ag/ TiO_2 1:3 el costo al utilizar este catalizador es en principio más bajo.

4.3 Comparación actividad UV-visible vs UV

Una vez determinados dos catalizadores que presentan una mayor degradación que el estándar y que contengan dos metales diferentes, se va a comprobar que la presencia de estos metales en la configuración del catalizador provocan una mayor degradación bajo luz UV- visible que bajo UV únicamente.

Los ensayos para determinar la degradación del DCF utilizando los dos catalizadores seleccionados se realizaron bajo fuente de iluminación con UV-visible.

A continuación, se muestra la comparación entre la degradación con UV-visible y UV de AuPd/ TiO_2 2:1 y AgPd/ TiO_2 1:3.

- **AuPd/TiO₂ 2:1**

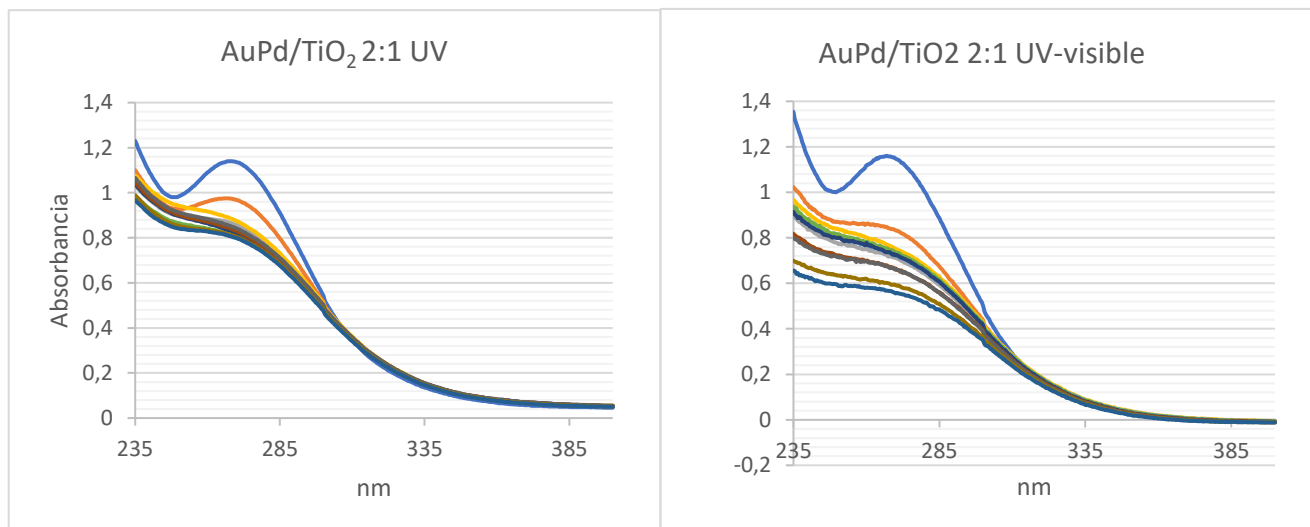


Figura 15. Comparación espectros obtenido bajo radiación UV y UV-visible utilizando el catalizador AuPd/TiO₂ 2:1.

Se observa que bajo la UV la concentración de DCF llega a 0 mg·L⁻¹ a los 120 min aproximadamente, mientras que cuando se utiliza UV-visible se obtiene este valor a los 30 min del ensayo. A partir de los datos expuestos se obtiene que la degradación bajo UV es de 0,139 mg DCF·L⁻¹·min⁻¹ y bajo una fuente de UV-visible es de 0,586 mg DCF·L⁻¹·min⁻¹. El resultado obtenido es por tanto el esperado, cuando se utiliza únicamente radiación UV tiene lugar una disminución de degradación de 76% debido al efecto plasmónico del Au bajo radiación visible.

- **AgPd/TiO₂ 1:3**

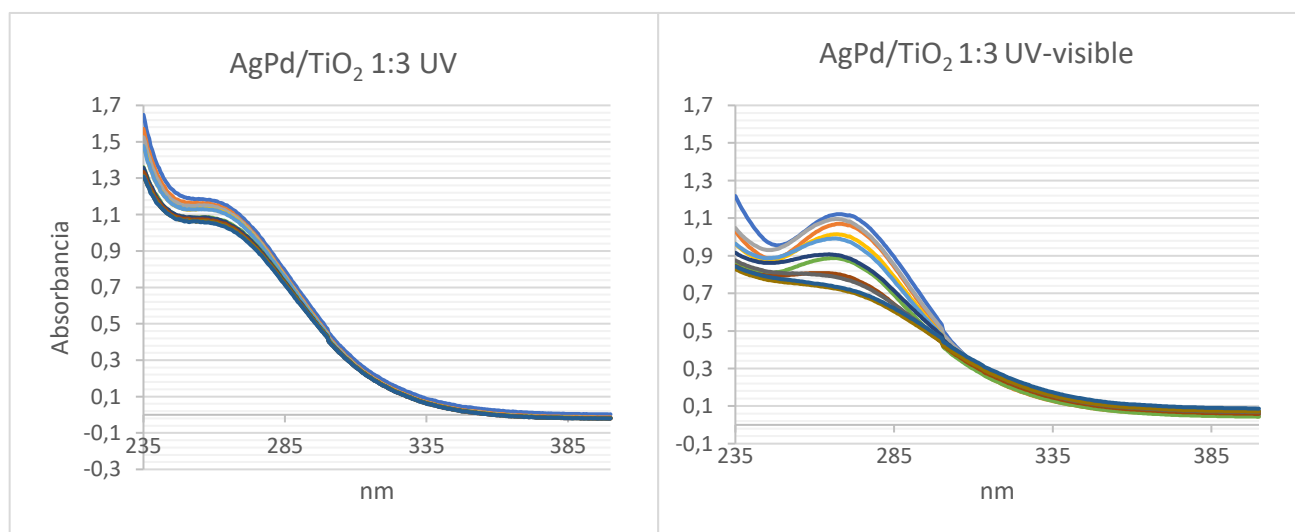


Figura 16. Comparación espectros obtenido bajo radiación UV y UV-visible utilizando el catalizador AgPd/TiO₂ 1:3.

Como en el caso anterior, se observa una mayor actividad de degradación del catalizador bajo la fuente de iluminación UV-visible que bajo la UV. La degradación bajo UV se cuantifica en 0,023 mg DCF·L⁻¹·min⁻¹ y de 0,095 bajo la fuente de UV-visible, lo que se traduce en una disminución del 76% cuando se utiliza únicamente luz UV (los gráficos de degradación de DCF con los catalizadores bajo UV se encuentran en el Anexo 1).

Tras todos los ensayos y estudios realizados de los diferentes catalizadores, se obtuvo como mejor catalizador AuPd/TiO₂ 2:1 y que bajo luz UV-visible se obtiene un gran aumento de actividad de degradación de DCF. Para comprobar los resultados obtenidos en los ensayos sería necesario hacer un duplicado de los mismos ensayos, los cuales no se realizaron por falta de tiempo.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9:

Tabla 9. Resumen resultados de la disminución de degradación de DCF bajo radiación UV.

Catalizador	mg DCF·L⁻¹·min⁻¹		Disminución degradación usando UV
	UV-visible	UV	%
AuPd/TiO ₂ 2:1	0,586	0,139	76,3
AgPd/TiO ₂ 1:3	0,095	0,023	76,2

5. Aplicación a Ingeniería de tratamiento de aguas

Si los datos obtenidos en el estudio se toman como válidos, uno de los siguientes pasos es la aplicación del catalizador en tratamiento terciario en una EDAR.

Para la selección de la EDAR se ha buscado una que cumpla una serie de criterios, teniendo en cuenta que el origen de los vertidos de DCF es humano y que a lo largo del recorrido de un río se vierten los efluentes que contiene DCF que no han sido eliminados en estas EDARs:

- EDAR que se encuentre cerca de la desembocadura de un río y de la cual se tenga datos de la concentración de DCF.
- EDAR en la que se tenga datos de la configuración de la planta y que se disponga de espacio para la implantación de nuestro sistema.
- EDAR que no maneje grandes caudales de entrada.

La EDAR el Baix de Llobregat se encuentra justo en la desembocadura del río Llobregat, pero debido al elevado caudal de diseño que maneja ($420.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) y la falta de espacio en sus instalaciones, se decide escoger para nuestra aplicación la EDAR de Gavà-Viladecans, que se encuentra en Barcelona (España) y cumple todos los requisitos anteriores. Se encuentra muy cerca de la desembocadura del río Llobregat, a unos 1.500 metros del Delta del Llobregat y 7.500 metros del río Llobregat, y en el cual se han detectado una media de 86 y un máximo de $241 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de DCF (Kuster et al. 2008).



Figura 17. Localización de EDAR Gavà-Viladecans con el río Llobregat.

Fuente: Google maps.

La EDAR de Gavà-Viladecans tiene un caudal de diseño de $64.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, las características del agua residual de entrada son:

Tabla 10. Caracterización agua entrada EDAR Gavà-Viladecans.

Fuente: (CADAGUA 2016).

Demanda biológica de oxígeno en 5 días (DBO_5)	$350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Demanda química de oxígeno (DQO)	$875 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Nitrógeno total Kjeldahl (NTK)	$80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Nitrógeno amoniacal y nitratos	$46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Concentración de sólidos en suspensión (C.S.S)	$380 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

La EDAR Gavà-Viladecans está formada por los siguientes procesos: pretratamiento y elevación (1, Fig 18), desbaste y desarenador (2, Fig 18), decantación primaria (3, Fig 18), tratamiento biológico con eliminación de nutrientes (MBR) (4A, Fig 18), tratamiento biológico con eliminación de nutrientes (IFAS) (4B, Fig 18), decantación secundaria (5, Fig 18), desinfección ultravioleta y cloración, (6, Fig 18), depósito y bombero de agua regenerada (7, Fig 18), bombeo a emisario submarino (8, Fig 18), Espesamiento del lodo primario (9, Fig 18), digestión anaeróbica y almacenamiento. (10, Fig 18), cogeneración (11, Fig 18) y espesamiento de lodos (12, Fig 18).

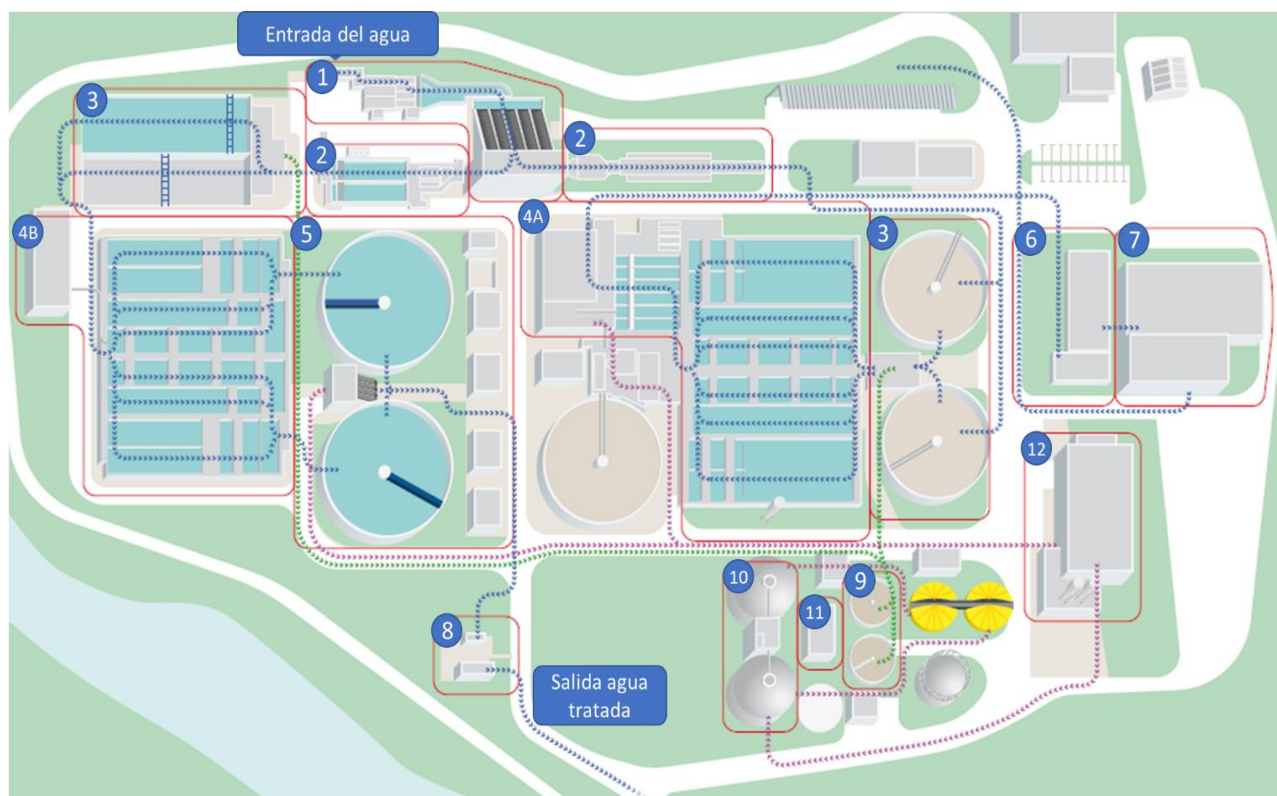


Figura 18. Esquema planta EDAR Gavà-Viladecans.

Fuente: (Aigües de Barcelona 2016).

El 50 % del caudal total se trata a partir del sistema biorreactor de membranas (MBR). De este proceso se obtiene un agua regenerada de gran calidad, apta para su reutilización. Esta agua regenerada se envía a la cabecera del sistema hídrico de canales y corredores relacionados con la laguna Murtra, con el objetivo de proteger la calidad de las aguas de los espacios naturales y evitar la eutrofización.

Para aplicar los resultados que se han obtenido a escala de laboratorio se va a hacer uso de la parcela señalada en la Figura 19, la cual tiene unas medidas de 80 m x 80 m aproximadamente.



Figura 19. Localización del fotoreactor dentro de la EDAR Gavà-Viladecans.

Fuente: Google maps.

Como se ha comentado anteriormente, a la mitad del caudal de entrada de la planta se le realiza un tratamiento terciario, esta configuración se va seguir para captar el agua cuando sale de la desinfección con UV y cloración y llevarla a nuestro tratamiento para la eliminación del DCF. Por tanto, el caudal que llega al reactor es de $32.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

La concentración máxima que se va a suponer que llega al reactor es de $241 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ que proviene del río y a los que se les suma un valor de $17 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ que proviene de las aguas residuales de los municipios de Castelldefels, Gavà, Sant Climent, parte de Sant Boi de Llobregat, Viladecans y el barrio de Les Botigues de Sitges; este valor se toma a partir de estudios que indican los valores medios de entrada de DCF a EDARs (TEKNIKER 2010).

Se va a tratar $32.000.000 \text{ L}$ al día por lo que la concentración de DCF que se tiene en un día en la EDAR es de 551.712 mg o también lo podemos expresar como $0,017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ por día. Existen estudios que indican que los sistemas MBR, el cual se encuentra en la planta, es capaz de eliminar el 30% del DCF (Alvarino et al. 2017). Sin embargo, se va a suponer que esta eliminación no tiene lugar (es decir, el peor escenario posible) y por tanto se tiene que eliminar toda la cantidad calculada de DCF cada día.

El catalizador que se va a utilizar es AuPd/TiO_2 2:1 que ha mostrado una capacidad de eliminación de diclofenaco de $0,59 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para calcular el tamaño que debe tener el reactor se va a suponer que tiene lugar lo estudiado en el laboratorio y que las radiaciones solares penetran bien en la columna de un 1 metro de agua (Universidad de Puerto Rico 1983). El sistema propuesto es un reactor de 16,25 metros de largo x 16,25 metros de ancho y 0,26 metros de profundidad.

Los 16,25 metros de ancho y de largo supone tener 9.651 pequeños reactores del mismo tamaño que en el laboratorio en el reactor, ya que en 16,25 metros caben 98 “mini-reactores” de 16,5 cm.

Para comprobar si tiene lugar la degradación con el sistema descrito, es necesario estudiar la degradación de DCF en verano y en invierno. En Barcelona en verano se tiene como máximo 15 horas de luz solar y en invierno un mínimo 8 horas.

- En invierno se debe tratar el caudal de 32000 m^3 en 8 horas, lo que equivale a un caudal de $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. El tiempo de retención hidráulica (TRH) será:

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{68,65 \text{ m}^3}{4000 \text{ m}^3/\text{h}} = 0,017 \text{ h}$$

El TRH es de 0,017 horas, o lo que es lo mismo, 1 minuto.

También se tiene que tratar 551.712 mg de DCF en 8 horas, es decir, 1.149,4 mg de DCF por minuto. A cada reactor del tamaño de nuestro laboratorio llega 0,119 mg DCF por minuto, para compararlo con el valor de $0,59 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, dividimos por los 7 L de volumen que tiene cada “mini-reactor” ($0,165 \times 0,165 \times 0,26 \text{ m}$). Finalmente se obtiene que a cada “mini-reactor” llega $0,017 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, por tanto, la eliminación de DCF según nuestros cálculos sería total y además nuestra “partícula” de DCF se mantiene en el reactor durante el minuto necesario para eliminar al menos los $0,59 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1}$.

- En verano se tiene 15 horas de sol como máximo, esto supone que llega al reactor $21.333 \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1}$, y nuestro TRH es de 2 min. Se van a tratar un total de 613 mg DCF cada minuto. A cada “mini-reactor” llega $0,063 \text{ mg DCF} \cdot \text{min}^{-1}$, o lo que es lo mismo $0,009 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Por lo que se consigue la degradación.

La cantidad de catalizador que se necesita añadir en total en invierno es de 8,4 gramos y en verano 4,44 gramos, estos valores se calculan sabiendo que 1 gramo de AuPd/TiO_2 2:1 es capaz de degradar $19,53 \text{ mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, los mg de DCF que llega a cada “mini-reactor” en verano y en invierno y multiplicando por el número de estos en el reactor.

Para almacenar el agua cuando no exista luz solar se hace uso del depósito que aparece en el punto 7 de la Figura 18.

El sistema que se ha escogido en la aplicación a tratamiento de agua es de suspensión de TiO_2 , que puede alcanzar una eficacia mucho más alta en cuanto a degradación fotocatalítica debido a la mayor superficie de partícula y a que tiene una velocidad más alta en comparación con un sistema de TiO_2 inmovilizado (Lee, Beak y Choo 2015). La suspensión del catalizador se consigue mediante la instalación de varios agitadores de flujo axial en la base de nuestro reactor, de forma que se asegure la misma concentración de catalizador en todos los puntos del reactor. Los tipos de agitadores más apropiados para nuestra aplicación son del tipo hélice, ya que el agua tiene una viscosidad de 1 Cps (Universidad Central del Ecuador 2018).

Esta suspensión de catalizador implica, además, añadir un sistema de filtración que separe el agua tratada del catalizador. Una de las soluciones es la utilización de un proceso de membrana de baja presión, debido a su diseño compacto, facilidad de uso, fiabilidad y bajo consumo de energía. La utilización de una membrana sumergida en el fotoreactor tiene dos posibles configuraciones, un sistema separado o uno combinado. En el sistema separado los procesos de degradación y de filtración se producen en dos unidades distintas, lo que implica disponer de un espacio más grande. En cambio, en el sistema compacto la membrana se incorpora en el mismo reactor, lo que requiere menos espacio, pero existe una mayor dificultad a la hora de diseñar el sistema debido a la complejidad propia de la membrana y distribución de luz en el reactor (Hernando Ortega 2017).

Según lo que se ha planteado se decide utilizar una configuración de membrana separada del reactor, ya que se dispone de espacio suficiente y es mucho más fácil de operar (Lee, Beak y Choo 2015).

Por último, cabe destacar que todos los cálculos de degradación de este trabajo se han realizado suponiendo que la radiación solar que llega es total, en Barcelona esta radiación presenta el perfil que se muestra en la Figura 20. Hay que tener en cuenta que la radiación varía a lo largo del año en un mismo lugar. Además, la radiación puede variar de un sitio a otro, ya que existen numerosos factores que la afectan como es la latitud del lugar, la presencia de nubes, partículas en suspensión, entre otros. Es muy importante estudiar y analizar estos factores a la hora de aplicar este tipo de sistema de tratamiento terciario en nuestra EDAR.

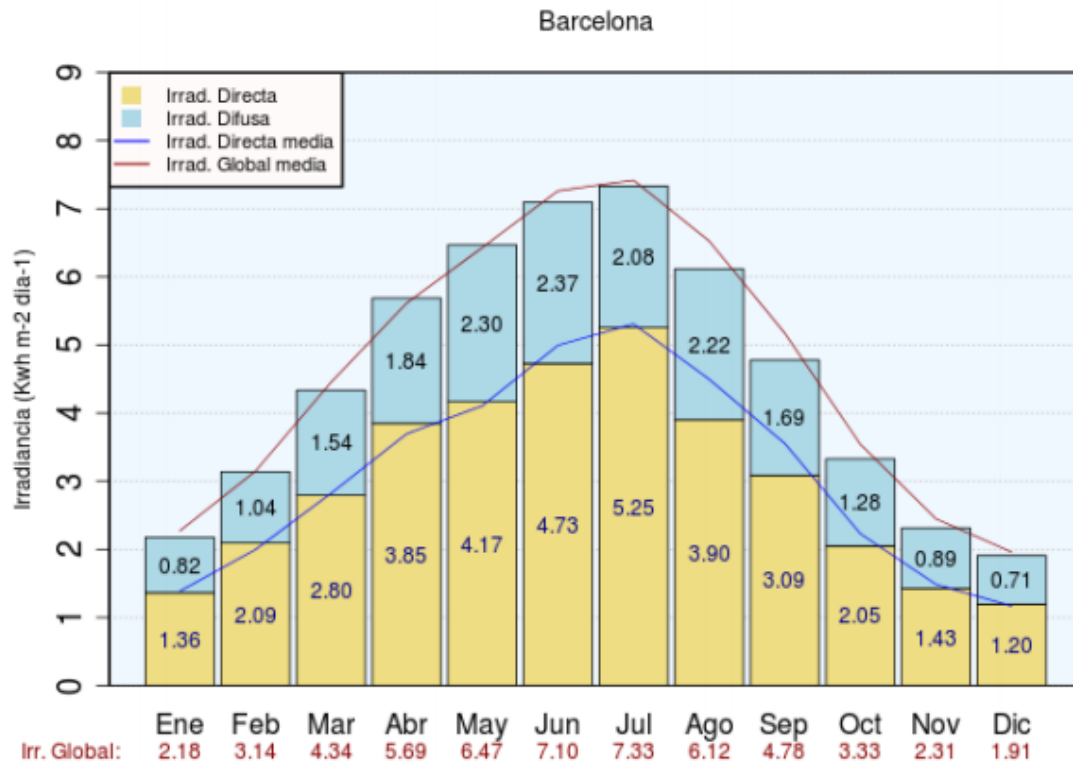


Figura 20. Radiación solar anual en la provincia de Barcelona.

Fuente: (AEMET 2012).

6. Líneas de trabajo futuro

El trabajo de investigación presentado se ha orientado en la búsqueda de un catalizador que presente actividad bajo luz visible y UV y que esta actividad sea mayor que la del catalizador comercial P25. Debido a la duración de cada ensayo y la cantidad de catalizadores estudiados, fue imposible realizar cada ensayo al menos por duplicado, por lo que el trabajo futuro inmediato sería comprobar los resultados mediante la repetición de los distintos ensayos.

También sería interesante estudiar distintos parámetros que pueden afectar a la degradación del DCF como son: masa del catalizador, concentración de contaminantes, temperatura, flujo radiante, pH, oxígeno o la intensidad de la radiación para poder optimizar la degradación.

Otro aspecto a considerar sería estudiar si la estrategia de inmovilización del catalizador en un soporte es más rentable que tener el catalizador en suspensión, ya que nos evitamos la etapa de separación.

Realizar estudios para identificar los compuestos que se forman en la degradación del DCF, también hacer estudios toxicológicos de los mismos y comprobar que su toxicidad no es mayor que la del propio DCF.

Estudiar si tiene lugar la degradación del DCF utilizando como matriz agua residual y si la técnica desarrollada es capaz de degradar otros contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales.

Por último, el sistema diseñado para la aplicación al tratamiento de aguas residuales es el más sencillo posible, por lo que sería interesante estudiar si otros diseños que permitan una mayor captación y concentración solar son más eficaces o rentables.

7. Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo han dado lugar a las siguientes conclusiones:

1. De los 19 catalizadores estudiados, 5 presentan una mayor actividad de degradación de DCF que el catalizador comercial P25, siendo el orden de mayor a menor actividad de degradación el siguiente (expresado como $\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$):
 $\text{AuPd/TiO}_2 \text{ 2:1 (19,5)} > \text{AuPd/TiO}_2 \text{ 1:1 (8,2)} > \text{Au/TiO}_2 \text{ A (3,8)} > \text{AgPd/TiO}_2 \text{ 1:3 (3,2)} > \text{Pt/TiO}_2 \text{ A (2,4)}$.
2. El estudio de la degradación en función del contenido de metal en el catalizador (expresado como $\text{mg DCF} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{gramo metal}^{-1}$) mostró el siguiente orden de mayor a menor actividad:
 $\text{AgPd/TiO}_2 \text{ 1:3 (792)} > \text{AuPd/TiO}_2 \text{ 2:1 (632)} > \text{AuPd/TiO}_2 \text{ 1:1 (438)} > \text{Au/TiO}_2 \text{ A (377)} > \text{Pt/TiO}_2 \text{ A (243)}$.
3. Los catalizadores que presentan nanopartículas de Ag y Au producen una mayor degradación de DCF. Se comprueba que la degradación es mayor bajo radiación UV-visible que, bajo UV, esto ocurre debido al efecto plasmón que poseen ambos metales.
4. El bajo precio de la plata con respecto a los otros metales y el bajo contenido en metal total del catalizador $\text{AgPd/TiO}_2 \text{ 1:3}$ hacen que este sea el catalizador más barato.
5. La aplicación de fotocátalisis heterogénea utilizando como catalizador $\text{AuPd/TiO}_2 \text{ 2:1}$ a la EDAR de Gavá-Viladecans permite la eliminación de los valores de DCF que se han supuesto que entran en la planta.

8. Bibliografia

- ACHILLEOS, A., HAPESHI, E., XEKOUKOULOTAKIS, N.P., MANTZAVINOS, D. y FATTA-KASSINOS, D., 2010. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* [en línea], vol. 161, no. 1-2, pp. 53-59. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2010.04.020. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.020>.
- AEMET, G. de E., 2012. Atlas de Radiación Solar en España utilizando datos del SAF de Clima de EUMETSAT. ,
- AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R. y HASHIB, M.A., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* [en línea], vol. 92, no. 3, pp. 311-330. ISSN 03014797. DOI 10.1016/j.jenvman.2010.08.028. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>.
- AIGÜES DE BARCELONA, 2016. EDAR de. [en línea], no. 5. Disponible en: http://www.aiguesdebarcelona.cat/documents/4176268/4286721/triptic_EDAR_Vi_ladecans-Gava;_15_web.pdf/6c9d3860-2466-456d-9529-bee89b45b253.
- ALVARINO, T., TORREGROSA, N., OMIL, F., LEMA, J.M. y SUAREZ, S., 2017. Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants. *Journal of Environmental Management* [en línea], vol. 203, pp. 831-837. ISSN 10958630. DOI 10.1016/j.jenvman.2016.03.023. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.023>.
- ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K. y TAGA, Y., 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269-271. ISSN 00368075. DOI 10.1126/science.1061051.
- BAHNEMANN, D., 2004. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy*, vol. 77, no. 5, pp. 445-459. ISSN 0038092X. DOI 10.1016/j.solener.2004.03.031.
- BARTELS, P. y VON TÜMPLING, W., 2007. Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of the Total Environment*, vol. 374, no. 1, pp. 143-155. ISSN 00489697. DOI 10.1016/j.scitotenv.2006.11.039.
- BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P. y ROSS, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513-886. ISSN 15297845. DOI 10.1063/1.555805.
- CADAGUA, 2016. Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales: Infraestructuras inteligentes. [en línea], pp. 35. Disponible en: <http://www.cadagua.es/catalogos-de-empresa>.
- CALZA, P., SAKKAS, V.A., MEDANA, C., BAIOCCHI, C., DIMOU, A., PELIZZETTI, E. y ALBANIS, T., 2006. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 67, no. 3-4, pp. 197-205. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2006.04.021.

- CÁMARA HURTADO, R.M., 2012. Tesis Doctoral : , pp. 2001-2010.
- CARBAJO OLLEROS, J., 2013. Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. En: Ampliar radiació solar, Página 42 comentan uso escala pre-industrial $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (micro-contaminantes), rango en el que la fotocatálisis heterogénea puede ser extraordinariamente competitiva, y por otro lado, forman mezclas complejas de compuestos muy diversos, en su mayoría no biodegradables [100], situación en la que los procesos fotocatalíticos constituyen una excelente alternativa a los procesos convencionales. 1.6.1.1, pp. 1-277.
- CHAUDHARY, A., SUBEDI, T.R., GIRI, J.B., BARAL, H.S., BIDARI, B., SUBEDI, H., CHAUDHARY, B., CHAUDHARY, I., PAUDEL, K. y CUTHBERT, R.J., 2012. Population trends of Critically Endangered Gyps vultures in the lowlands of Nepal. *Bird Conservation International*, vol. 22, no. 3, pp. 270-278. ISSN 09592709. DOI 10.1017/S0959270911000426.
- COMISIÓN EUROPEA, 2015. DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2015/495 DE LA COMISIÓN de 20 de marzo de 2015 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2000. *DOUE 24 marzo*, vol. 2015, no. 4, pp. 37-39.
- CUEVAS, S.M., 2011. Biotecnología Industrial y Agroalimentaria : ,
- DAMIÀ, L. y LÓPEZ, M.J., 2008. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico técnico de seguimiento de la política del agua. Jornada de presentación de resultados* [en línea], pp. 1-27. ISSN 00496979. DOI 10.1109/TGRS.2011.2120615. Disponible en: <http://www.unizar.es/fnca/index3.php?id=1&pag=24>.
- DING, Z., LU, G.Q. y GREENFIELD, P.F., 2000. Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *The Journal of Physical Chemistry B* [en línea], vol. 104, no. 19, pp. 4815-4820. ISSN 1520-6106. DOI 10.1021/jp993819b. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp993819b>.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. y I LITTER, M., 2004. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Humic Substances. , no. January 2016, pp. 6-34.
- ELLIOTT, J.E., BISHOP, C.A. y MORRISSEY, C.A., 2011. Wildlife Ecotoxicology. [en línea], vol. 3, pp. 1-9. DOI 10.1007/978-0-387-89432-4. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-89432-4>.
- GARCÍA, N.M., 2015. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar. [en línea], pp. 264. Disponible en: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf.
- GIL, A., GARCÍA, A.M., FERNÁNDEZ, M., VICENTE, M.A., GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, B., RIVES, V. y KORILI, S.A., 2017. Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [en línea], vol. 53, pp. 183-191. ISSN 22345957. DOI 10.1016/j.jiec.2017.04.024. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.024>.

- GROS, M., PETROVIC, M. y BARCELÓ, D., 2007. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 26, no. 8, pp. 1553-1562. ISSN 0730-7268. DOI 10.1897/06-495R.1.
- GUO, R., XIA, X., ZHANG, X., LI, B., ZHANG, H., CHENG, X., XIE, M. y CHENG, Q., 2018. Construction of Ag₃PO₄/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light driven photocatalytic decomposition of diclofenac. *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 44-50. ISSN 18733794. DOI 10.1016/j.seppur.2018.02.024.
- HERNANDO ORTEGA, N., 2017. Estudio de la eliminación de Diclofenaco en aguas residuales mediante fotocatálisis heterogénea con TiO₂. *Repositorio insitucional: uvadoc.uva.es* [en línea], pp. 84. Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/26959>.
- JIANG, J., XING, Z., LI, M., LI, Z., YIN, J., KUANG, J., ZOU, J., ZHU, Q. y ZHOU, W., 2018. Plasmon Ag decorated 3D urchinlike N-TiO₂-x for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of Colloid and Interface Science* [en línea], vol. 521, pp. 102-110. ISSN 10957103. DOI 10.1016/j.jcis.2018.03.030. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.030>.
- JURETIC, D., KUSIC, H., DIONYSIOU, D.D. y BOZIC, A.L., 2013. Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], vol. 262, pp. 377-386. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.08.060. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.060>.
- K.M., 1982. *The handbook of environmental chemistry* [en línea]. S.l.: s.n. ISBN 9783642281310. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0143147182901118>.
- KALINSKI, I., JURETIC, D., KUSIC, H., PETERNEL, I. y BOZIC, A.L., 2014. Structural aspects of the degradation of sulfoaromatics by the UV/H₂O₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [en línea], vol. 293, pp. 1-11. ISSN 10106030. DOI 10.1016/j.jphotochem.2014.07.009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.009>.
- KUSTER, M., LÓPEZ DE ALDA, M.J., HERNANDO, M.D., PETROVIC, M., MARTÍN-ALONSO, J. y BARCELÓ, D., 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, vol. 358, no. 1-2, pp. 112-123. ISSN 00221694. DOI 10.1016/j.jhydrol.2008.05.030.
- LEE, K.C., BEAK, H.J. y CHOO, K.H., 2015. Membrane photoreactor treatment of 1,4-dioxane-containing textile wastewater effluent: Performance, modeling, and fouling control. *Water Research* [en línea], vol. 86, pp. 58-65. ISSN 18792448. DOI 10.1016/j.watres.2015.05.017. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.017>.
- LI, D., HANEDA, H., HISHITA, S. y OHASHI, N., 2018. Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 1. Synthesis by Spray Pyrolysis and Surface Characterization. *Chemistry of Materials* [en línea], vol. 17, no. 10, pp. 2588-2595.

- ISSN 0897-4756. DOI 10.1021/cm049100k. Disponible en:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm049100k>.
- LI, Y., CAO, S., ZHANG, A., ZHANG, C., QU, T., ZHAO, Y. y CHEN, A., 2018. Carbon and nitrogen co-doped bowl-like Au/TiO₂ nanostructures with tunable size for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Applied Surface Science* [en línea], vol. 445, pp. 350-358. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.03.187. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.187>.
- MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., FERNÁNDEZ, P., CÁCERES, J., TRINCADO, P., OLIVEIRA, J.C. y VINCENT, M., 2002. New large solar photocatalytic plant: Set-up and preliminary results. *Chemosphere*, vol. 47, no. 3, pp. 235-240. ISSN 00456535. DOI 10.1016/S0045-6535(01)00220-X.
- MALDONADO, M.I., LÓPEZ-MARTÍN, A., COLÓN, G., PERAL, J., MARTÍNEZ-COSTA, J.I. y MALATO, S., 2018. Solar pilot plant scale hydrogen generation by irradiation of Cu/TiO₂ composites in presence of sacrificial electron donors. *Applied Catalysis B: Environmental* [en línea], vol. 229, no. November 2017, pp. 15-23. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.02.005. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.005>.
- MARCO-URREA, E., PÉREZ-TRUJILLO, M., CRUZ-MORATÓ, C., CAMINAL, G. y VICENT, T., 2010. Degradation of the drug sodium diclofenac by Trametes versicolor pellets and identification of some intermediates by NMR. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, no. 1-3, pp. 836-842. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.11.112.
- MINISTERIO DE SANIDAD, S.S. e I., 2017. Utilización de medicamentos antiinflamatorios no esteroides (AINE) en España durante el periodo 2013-2016. *Inf. Util. Medicam.*, pp. 1-6.
- MUGUNTHAN, E., SAIDUTTA, M. y JAGADEESHBABU, P., 2017. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂ -SnO₂ mixed oxide catalysts. *Environmental Technology* [en línea], vol. 3330, no. November, pp. 1-13. ISSN 0959-3330. DOI 10.1080/09593330.2017.1411398. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2017.1411398>.
- MURDOCH, M., WATERHOUSE, G.I.N., NADEEM, M.A., METSON, J.B., KEANE, M.A., HOWE, R.F., LLORCA, J. y IDRIS, H., 2011. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nature Chemistry* [en línea], vol. 3, no. 6, pp. 489-492. ISSN 1755-4330. DOI 10.1038/nchem.1048. Disponible en: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nchem.1048>.
- NEVÁREZ-MARTÍNEZ, M.C., ESPINOZA-MONTERO, P.J., QUIROZ CHÁVEZ, F.J. y OHTANI, B., 2017. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, vol. 12, pp. 31-47. ISSN 1856-5301.
- PARLAMENTO EUROPEO y CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA, 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Directiva Marco de Aguas. *Diario Oficial De Las Comunidades Europeas, Serie L, 22 de diciembre* [en línea], no. 327, pp. 1-73. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/S0959-6526(03)00126-4. Disponible en:

- <https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>.
- PARLAMENTO EUROPEO y CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA, 2001. Decisión 2455/2001/CE. , pp. 1-5.
- PARLAMENTO EUROPEO y CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA, 2013. DIRECTIVA 2013/39/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. *DOUE 24 agosto*, vol. 2013, pp. 1-17.
- RAN, H., FAN, J., ZHANG, X., MAO, J. y SHAO, G., 2018. Enhanced performances of dye-sensitized solar cells based on Au-TiO₂ and Ag-TiO₂ plasmonic hybrid nanocomposites. *Applied Surface Science* [en línea], vol. 430, pp. 415-423. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2017.07.107. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.107>.
- ROIG BONDIA, J., 2010. Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional. , pp. 55. ISSN 1098-6596. DOI 10.1017/CBO9781107415324.004.
- SALAEH, S., JURETIC PERISIC, D., BIOSIC, M., KUSIC, H., BABIC, S., LAVRENCIC STANGAR, U., DIONYSIOU, D.D. y LONCARIC BOZIC, A., 2016. Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. *Chemical Engineering Journal* [en línea], vol. 304, pp. 289-302. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2016.06.083. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.083>.
- SINGLA, P., PANDEY, O.P. y SINGH, K., 2016. Study of photocatalytic degradation of environmentally harmful phthalate esters using Ni-doped TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 13, no. 3, pp. 849-856. ISSN 17352630. DOI 10.1007/s13762-015-0909-8.
- SUN, Q., PENG, Y.P., CHEN, H., CHANG, K.L., QIU, Y.N. y LAI, S.W., 2016. Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu₂O-doped TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], vol. 319, pp. 121-129. ISSN 18733336. DOI 10.1016/j.jhazmat.2016.02.078. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.078>.
- SURENJAN, A., SAMBANDAM, B., PRADEEP, T. y PHILIP, L., 2017. Synthesis, characterization and performance of visible light active C-TiO₂ for pharmaceutical photodegradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [en línea], vol. 5, no. 1, pp. 757-767. ISSN 22133437. DOI 10.1016/j.jece.2016.12.044. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.044>.
- TEKNIKER, 2010. Contaminantes emergentes en el agua. ,
- THIRUPPATHI, M., SENTHIL KUMAR, P., DEVENDRAN, P., RAMALINGAN, C., SWAMINATHAN, M. y NAGARAJAN, E.R., 2018. Ce@TiO₂ nanocomposites: An efficient, stable and affordable photocatalyst for the photodegradation of diclofenac sodium. *Journal of Alloys and Compounds* [en línea], vol. 735, pp. 728-734. ISSN 09258388. DOI 10.1016/j.jallcom.2017.11.139. Disponible en:

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.139>.
- UNESCO, 2014. Emerging Pollutants in Water and Wastewater. [en línea]. [Consulta: 15 febrero 2018]. Disponible en: <https://en.unesco.org/emergingpollutants>.
- UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, 2018. Simulación de procesos. Agitadores. 2018 [en línea]. [Consulta: 1 junio 2018]. Disponible en: <http://simulacionprocesos.wikispaces.com/agitadores>.
- UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO, D. de B., 1983. Segunda Parte Parametros Fisico-Quimicos : Salinidad. [en línea], pp. 1-16. DOI 1806. Disponible en: <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-salinidad.pdf>.
- YU, H., NIE, E., XU, J., YAN, S., COOPER, W.J. y SONG, W., 2013. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research* [en línea], vol. 47, no. 5, pp. 1909-1918. ISSN 00431354. DOI 10.1016/j.watres.2013.01.016. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>.
- ZHANG, Y., LI, M. y GUO, Y., 2017. Preparation , Characterization and Photocatalytic Activity of Ag / TiO₂ Nanoparticle Semiconductor Catalysts Preparation , Characterization and Photocatalytic Activity of Ag / TiO₂ Nanoparticle Semiconductor Catalysts. ,
- ZHAO, W., CHEN, C., LI, X., ZHAO, J., HIDAKA, H. y SERPONE, N., 2002. Photodegradation of sulforhodamine-B dye in platinized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of platinum as a functional co-catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 19, pp. 5022-5028. ISSN 10895647. DOI 10.1021/jp020205p.
- ZHAO, Y., LIU, F. y QIN, X., 2017. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere* [en línea], vol. 180, pp. 373-378. ISSN 18791298. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.04.007. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.007>.